

PCT

世界知的所有権機関

国際事務局



## 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 6 <b>C08G 64/30</b>	A1	(11) 国際公開番号 <b>WO 95/03351</b>  (43) 国際公開日 1995年2月2日 (02.02.1995)																																																												
<table border="0"><tr><td>(21) 国際出願番号</td><td>PCT/JP94/01202</td><td></td></tr><tr><td>(22) 国際出願日</td><td>1994年7月21日 (21. 07. 94)</td><td></td></tr><tr><td>(30) 優先権データ</td><td></td><td></td></tr><tr><td>特願予5/182896</td><td>1993年7月23日 (23. 07. 93)</td><td>JP</td></tr><tr><td colspan="3">(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)</td></tr><tr><td colspan="3">旭化成工業株式会社</td></tr><tr><td colspan="3">(ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA) (JP/JP)</td></tr><tr><td colspan="3">〒530 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号 Osaka, (JP)</td></tr><tr><td colspan="3">(72) 発明者; および</td></tr><tr><td colspan="3">(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ)</td></tr><tr><td colspan="3">小宮強介 (KOMIYA, Kyoosuke) (JP/JP)</td></tr><tr><td colspan="3">〒712 岡山県倉敷市神田2丁目7番14号 Okayama, (JP)</td></tr><tr><td colspan="3">河上佳史 (KAWAKAMI, Yoshifumi) (JP/JP)</td></tr><tr><td colspan="3">〒710 岡山県倉敷市西阿知町新田590番地 Okayama, (JP)</td></tr><tr><td colspan="3">岡本裕重 (OKAMOTO, Hiroshige) (JP/JP)</td></tr><tr><td colspan="3">〒701-02 岡山県岡山市大福365番地3号 Okayama, (JP)</td></tr><tr><td colspan="3">(81) 指定国</td></tr><tr><td colspan="3">CA, CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</td></tr><tr><td colspan="3">添付公開書類</td></tr><tr><td colspan="3">国際調査報告書</td></tr></table>			(21) 国際出願番号	PCT/JP94/01202		(22) 国際出願日	1994年7月21日 (21. 07. 94)		(30) 優先権データ			特願予5/182896	1993年7月23日 (23. 07. 93)	JP	(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)			旭化成工業株式会社			(ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA) (JP/JP)			〒530 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号 Osaka, (JP)			(72) 発明者; および			(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ)			小宮強介 (KOMIYA, Kyoosuke) (JP/JP)			〒712 岡山県倉敷市神田2丁目7番14号 Okayama, (JP)			河上佳史 (KAWAKAMI, Yoshifumi) (JP/JP)			〒710 岡山県倉敷市西阿知町新田590番地 Okayama, (JP)			岡本裕重 (OKAMOTO, Hiroshige) (JP/JP)			〒701-02 岡山県岡山市大福365番地3号 Okayama, (JP)			(81) 指定国			CA, CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).			添付公開書類			国際調査報告書		
(21) 国際出願番号	PCT/JP94/01202																																																													
(22) 国際出願日	1994年7月21日 (21. 07. 94)																																																													
(30) 優先権データ																																																														
特願予5/182896	1993年7月23日 (23. 07. 93)	JP																																																												
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)																																																														
旭化成工業株式会社																																																														
(ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA) (JP/JP)																																																														
〒530 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号 Osaka, (JP)																																																														
(72) 発明者; および																																																														
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ)																																																														
小宮強介 (KOMIYA, Kyoosuke) (JP/JP)																																																														
〒712 岡山県倉敷市神田2丁目7番14号 Okayama, (JP)																																																														
河上佳史 (KAWAKAMI, Yoshifumi) (JP/JP)																																																														
〒710 岡山県倉敷市西阿知町新田590番地 Okayama, (JP)																																																														
岡本裕重 (OKAMOTO, Hiroshige) (JP/JP)																																																														
〒701-02 岡山県岡山市大福365番地3号 Okayama, (JP)																																																														
(81) 指定国																																																														
CA, CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).																																																														
添付公開書類																																																														
国際調査報告書																																																														
<p>(54) Title : PROCESS FOR PRODUCING AROMATIC POLYCARBONATE</p> <p>(54) 発明の名称 芳香族ポリカーボネートの製造方法</p> <p>(57) Abstract</p> <p>A process for producing an aromatic polycarbonate by polymerizing a molten mixture of an aromatic dihydroxy compound with a diaryl carbonate or an intermediate of polymerization of an aromatic dihydroxy compound with a diaryl carbonate in a molten state by permitting the feed to fall freely. This process enables a coloration-free high-quality polycarbonate to be produced stably for long at a high polymerization rate in an apparatus which can be well sealed in a high vacuum and is easy to maintain.</p>																																																														

(57) 要約

本発明は、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとの溶融混合物または芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとを反応して得られる重合中間体を溶融状態で自由落下させながら重合させる芳香族ポリカーボネートの製造方法を提供する。本発明によれば、高真空下でのシール性に優れ、メンテナンスも容易な装置で、長期間安定に、着色のない高品質のポリカーボネートを高い重合速度で製造することができる。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AM	アルメニア	DK	デンマーク	LI	リヒテンシュタイン	PT	ポルトガル
AT	オーストリア	EE	エストニア	LK	スリランカ	RO	ルーマニア
AU	オーストラリア	ES	スペイン	LT	リトアニア	RU	ロシア連邦
BB	バルバドス	FI	フィンランド	LR	リベリア	SD	スーダン
BE	ベルギー	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SE	スウェーデン
BF	ブルキナ・ファソ	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SI	スロヴェニア
BG	ブルガリア	GB	イギリス	MC	モナコ	SK	スロヴァキア共和国
BJ	ベナン	GE	グルジア	MD	モルドバ	SN	セネガル
BR	ブラジル	GN	ギニア	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	ML	マリ	TD	チャード
CA	カナダ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TG	トーゴ
CF	中央アフリカ共和国	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	TJ	タジキスタン
CG	コンゴ	IT	イタリア	MW	マラウイ	TT	トリニダード・トバゴ
CH	スイス	JP	日本	MX	メキシコ	UA	ウクライナ
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	NE	ニジェール	US	米国
CM	カメルーン	KG	キルギスタン	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン共和国
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NO	ノルウェー	VN	ヴェトナム
CZ	チェコ共和国	KR	大韓民国	NZ	ニュージーランド		
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	PL	ポーランド		

## 明 細 書

## 芳香族ポリカーボネートの製造方法

## 技術分野

本発明は、芳香族ポリカーボネートの製造方法に関する。

## 背景技術

近年、芳香族ポリカーボネートは、耐熱性、耐衝撃性、透明性などに優れたエンジニアリングプラスチックとして、多くの分野において幅広く用いられている。この芳香族ポリカーボネートの製造方法については、従来種々の研究が行われ、その中で、芳香族ジヒドロキシ化合物、例えば2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(以下、ビスフェノールAという。)とホスゲンとの界面重縮合法が工業化されている。

しかしながら、この界面重縮合法においては、有毒なホスゲンを用いなければならないこと、副生する塩化水素や塩化ナトリウム及び、溶媒として大量に用いる塩化メチレンなどの含塩素化合物により装置が腐食すること、ポリマー物性に悪影響を及ぼす塩化ナトリウムなどの不純物や残留塩化メチレンの分離が困難なことなどの問題があった。

一方、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとから、芳香族ポリカーボネートを製造する方法としては、例えば、ビスフェノールAとジフェニルカーボネートを溶融状態でエステル交換し、副生するフェノールを抜き出しながら重合する溶融重縮合法が以前から知られている。溶融重縮合法は、界面重縮合法と異なり、溶媒を使用しないなどの利点がある一方、重合が進行すると共にポリマーの粘度が上昇し、副生するフェノールなどを効率よく系外に

抜き出す事が困難になり、重合度を上げにくくなるという本質的な問題があった。

従来、芳香族ポリカーボネートを製造するための重合器としては、種々の重合器が知られている。攪拌機を備えた槽型の重合器を用いる方法は、一般に広く知られている。しかしながら、攪拌槽型の重合器は容積効率が高く、シンプルであるという利点を有するが、小スケールでは効率的に重合を進められるものの、工業的規模では、上述したように重合の進行と共に副生するフェノールを効率的に系外に抜き出す事が困難となり、重合度を上げにくくなるという問題を有している。

すなわち、大スケールの攪拌槽型の重合器は、通常、蒸発面積に対する液容量の比率が小スケールの場合に比べて大きくなり、いわゆる液深が大きな状態となる。この場合、重合度を高めていくために真空度を高めていっても、攪拌槽の下部は差圧により実質上高い圧力で重合される事になり、フェノール等は効率的に抜けにくくなるのである。

この問題を解決するため、高粘度状態のポリマーからフェノール等を抜き出すための工夫が種々なされている。例えば特公昭50-19600号公報では、ベント部を有するスクリュウ型重合器が、また特公昭53-5718号公報では、薄膜蒸発型反応器、例えばスクリュウ蒸発器や遠心薄膜蒸発器等が記載されており、さらに特開平2-153923号公報では、薄膜型蒸発装置と横型攪拌重合槽を組み合わせて用いる方法が示されている。攪拌槽型も含め、これらの重合器が共通して有する欠点は、重合器本体に回転駆動部分があり、高真空下で重合が実施される場合には、この駆動部分を完全にシールする事ができないため微量の酸素の漏れ込みを防止できず、製品の着色が避けられない事であった。酸素の漏れ込みを防ぐ

為にシール液を使用する場合には、シール液の混入が避けられず、やはり製品品質の低下は避けられなかった。また、運転当初のシール性が高い場合でも、長時間運転を続ける間にシール性は低下するなど、メンテナンス上の問題も深刻であった。

ところで、本体に回転駆動部分を有せず、多孔板から自由落下させながら重合させる方法は、芳香族ポリカーボネート以外の樹脂の製造法としては知られている。例えば米国特許 3 1 1 0 5 4 7 号明細書では、ポリエステルを真空中へ糸状に自由落下させて、所望の分子量のポリエステルを製造する方法が開示されている。該明細書では、落下させた糸を再び循環させるとポリエステルの品質を低下させるため、循環させずにワンパスで重合を完了させている。しかしながら、この様な方法に関しては、多くの欠点が指摘されており、必ずしも好ましい方法とは言えない。例えば特公昭 4 8 - 8 3 5 5 号公報には、紡糸口金から真空中に紡糸しながら重縮合する方法に関し、次の記載がある。繊維形成能が充分大きいものを供給しないと反応器中で重合中の糸条が切断し易く、重縮合物の品質変動が激しくなる。糸条から飛散する低分子量の縮合物が口金面を汚染し、糸条が口金から真下に射出する事が困難となり、接触して切れたり集束して太い繊維状に流下して反応を妨害する。監視窓がくもり易く、監視が困難となり、そのため口金の交換時期を失し易い。なお、該公報では、ポリエステルとポリアミドの製造法として、反応容器内に垂直に配置した多孔質物体に沿ってポリマーを流下させながら重合させる方法、すなわち自由落下ではない方法が好ましいことが記載されているが、芳香族ポリカーボネートについては全く記載されていない。

また、重合法ではないが重合生成物に残存するモノマーを除去する方法として、ラクタム重合生成物を多孔板から糸状に落下せしめ

る方法が米国特許 2 7 1 9 7 7 6 号明細書に記載されている。しかしながら、この方法にも多くの欠点が指摘されている。例えば、特開昭 5 3 - 1 7 5 6 9 号公報では、米国特許 2 7 1 9 7 7 6 号明細書の方法について、次の不都合を指摘されている。揮発分の蒸発が少ない場合は糸状物を形成させる事ができても、蒸発が多い場合は、糸状物が発泡するようになり、順調な運転は難しい。糸状物を形成させるためには比較的狭い範囲の特定の粘度を有する物質にしか適用できない。塔内に不活性ガス等を導入する場合、気流の乱れによって近隣の糸状物同士が接触集合する。なお、特開昭 5 3 - 1 7 5 6 9 号公報では、これらの不都合を解決するために、縦方向に線状支持体をもうけ、これに沿わせて高粘度物を流下させる方法、すなわち自由落下でない方法を、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートの様なポリエステル、ナイロン 6、ナイロン 6 6 の様なポリアミドの製造法として提案しているが、芳香族ポリカーボネートについては記載されていない。

また、特公平 4 - 1 4 1 2 7 号公報ではポリエステルの連続重縮合法について、自由落下させながら重縮合を行う二つの方法、すなわち、紡糸口金から紡糸する方法、スリットから膜状にして押し出しながら重合させる方法のいずれもが重縮合を進行させ難い事が記載されている。また、該公報には、自由落下させずにスリット状供給口から少なくとも 2 本のワイヤ間に薄膜状に保持して、縦方向にワンプスで移動させることにより連続重縮合させる方法が提案されている。該公報においてももちろん、芳香族ポリカーボネートに関しては全く記載されていない。

以上述べたように、多孔板から自由落下させながら重合させる方法は、ポリエステルやポリアミドの製造法としては知られているものの芳香族ポリカーボネートの製造法としては全く知られていない。

また、ポリエステルやポリアミドの製造法としては、自由落下させる方法は多くの欠点が指摘され、このため、自由落下でない種々の方法が提案されていた。

本発明は、溶融重縮合法により芳香族ポリカーボネートを製造するに際し、高真空下でのシール性に優れ、かつメンテナンスも容易な装置で、長期間安定に、着色のない高品質の芳香族ポリカーボネートを高い重合速度で製造する方法を提供する事を目的とする。

#### 発明の開示

本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討を進めた結果、特定の製造方法により重合を行う事によりその目的を達成できる事を見いだし、本発明を完成させるに至った。

すなわち、本発明は、

(1) 芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとの溶融混合物または芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとを反応して得られる重合中間体を、溶融状態で多孔板から自由落下させながら重合させる芳香族ポリカーボネートの製造方法、

(2) 芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとの溶融混合物または芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとを反応して得られる重合中間体を、溶融状態で多孔板から自由落下させながら重合させ、落下した重合体の一部または全部を循環させて該多孔板から再び自由落下させながら重合させる芳香族ポリカーボネートの製造方法、

(3) 芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとの溶融混合物または芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとを反応して得られる重合中間体を連続的に供給し、溶融状態で多孔板から自由落下させながら重合させ、落下した重合体の一

部を循環させて該多孔板から再び自由落下させながら重合させ、芳香族ポリカーボネートを連続的に抜き出す芳香族ポリカーボネートの製造方法、

(4) 芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとのモノマー混合物または芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとを反応して得られる重合中間体を、攪拌槽型重合器を用いて溶融状態で重合する前重合工程と、前重合工程で得られた重合中間体を溶融状態で多孔板から自由落下させながら重合させる後重合工程を含む芳香族ポリカーボネートの製造方法、

(5) (4)において、後重合工程が、前重合工程で得られた重合中間体を溶融状態で多孔板から自由落下させながら重合させ、落下した重合体の一部または全部を循環させて上記多孔板から再び自由落下させながら重合させる方法である芳香族ポリカーボネートの製造方法、

(6) (4)において、後重合工程が、前重合工程で得られた重合中間体を連続的に供給し、溶融状態で多孔板から自由落下させながら重合させ、落下した重合体の一部を循環させて該多孔板から再び自由落下させながら重合させ、芳香族ポリカーボネートを連続的に抜き出す方法である芳香族ポリカーボネートの製造方法、

(7) 芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとのモノマー混合物または芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとを反応して得られる重合中間体を、攪拌槽型重合器を用いて溶融状態で重合させる前重合工程と、前重合工程で得られた重合中間体を溶融状態で濡れ壁式に落下させながら重合させる中間重合工程と、中間重合工程で得られた重合中間体を多孔板から自由落下させながら重合させる後重合工程を含む芳香族ポリカーボネートの製造方法、



(8) (7)において、後重合工程が、中間重合工程で得られた重合中間体を溶融状態で多孔板から自由落下させながら重合させ、落下した重合体の一部または全部を循環させて該多孔板から再び自由落下させながら重合させる方法である芳香族ポリカーボネートの製造方法、

(9) (7)において、後重合工程が、中間重合工程で得られた重合中間体を連続的に供給し、溶融状態で多孔板から自由落下させながら重合させ、落下した重合体の一部を循環させて該多孔板から再び自由落下させながら重合させ、芳香族ポリカーボネートを連続的に抜き出す方法である芳香族ポリカーボネートの製造方法、

(10) 自由落下させる高さが0.3 m以上である(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)、(8)又は(9)の芳香族ポリカーボネートの製造方法を提供する。

前記したように、本体に回転駆動部分を有しないタイプの重合器は、ポリカーボネート以外の樹脂を製造するための重合器としては種々知られているが、芳香族ポリカーボネートの溶融重縮合反応は、ポリエステルやポリアミドの溶融重縮合反応とは大きく異なるので、ポリアミドやポリエステルの製造のための高粘度用の重合器を芳香族ポリカーボネートの製造法に使用することは難しい。ポリアミド、ポリエステルと芳香族ポリカーボネートの大きな相違は次の通りである。第一に、溶融重縮合の重合器設計において重要な因子となる溶融粘度が芳香族ポリカーボネートの場合極端に高い。すなわち、ポリアミド、ポリエステルの重合後期の溶融粘度が重合温度条件下で通常数100から数1000ポイズであり、3000ポイズを越えることはほとんどないのに対し、芳香族ポリカーボネートの重合後期の溶融粘度は数万ポイズにまで達する。第二に、ポリアミド、

ポリエステル、芳香族ポリカーボネートの溶融重縮合はいずれも平衡反応であるが、平衡定数がそれぞれ大きく異なっている。通常、ポリアミドの平衡定数が $10^2$ オーダー、ポリエステルの平衡定数が約1であるのに対し、芳香族ポリカーボネートの平衡定数は $10^{-1}$ オーダーであり、同じ重縮合反応であっても芳香族ポリカーボネートの平衡定数が極めて小さい。平衡定数が小さいという事は、副生成成分を系外により効率的に抜かないと重合が進行しなくなる事を意味する。従って、芳香族ポリカーボネートの反応は、ポリエステルやポリアミドの反応よりはるかに効率的に副生成成分を系外に抜き出す必要であり、溶融粘度が高い芳香族ポリカーボネートではこのことは極めて困難である。

ところが、本発明によれば驚くべき事に従来ポリエステルやポリアミドの紡糸等自由落下による重合方法の問題点を全く生じさせずに芳香族ポリカーボネートを重合できる事が明らかとなった。すなわち、糸条の切断による品質のばらつきは全くないので、高品質の芳香族ポリカーボネートが安定に製造できる。その上、低分子量の縮合物による口金の汚染も全く生じないため、糸条が真下に射出するのを阻害することもなく、口金の交換等のための運転停止をする事もない。従って、非常に長期間安定に運転する事ができる。

芳香族ポリカーボネートの反応における現象とポリエステルやポリアミドの反応における現象とのこれらの明かな相違の理由については明確ではない。口金の汚染が全く起こらない事については、おそらく、芳香族ポリカーボネートの反応においては副生するフェノールにより低分子量の縮合物が効果的に洗浄され、水やエチレングリコール等を副生するポリアミドやポリエステルの反応とは根本的に異なるためではないかと推察されるが、かかる効果はポリエステルやポリアミドの重合反応からは全く予見され得ないものであった。

さらに驚くべき事に、従来ポリエステルやポリアミドの製造法としては自由落下させる方法よりも自由落下させない方法が優る事が記載されているのに対し、芳香族ポリカーボネートの製造法としては、自由落下をさせながら重合させる方法の方が、ガイド等に沿わせて落下させながら重合する等の自由落下させない方法よりも高重合度のポリマーを容易に製造できる事が明らかになった。この事実もポリエステルやポリアミドの反応における知見が芳香族ポリカーボネートの反応には全く適用できない事を如実に示す。

また、本発明の多孔板から自由落下させながら重合させる方法は、重合器の気相部に回転駆動部を持つ必要がなく、高真空下でのシール性に優れており、メンテナンスも容易であり、しかも無色透明の高品質な芳香族ポリカーボネートを製造できることが明らかになった。すなわち、本発明の製造方法によって、従来芳香族ポリカーボネートの熔融重縮合を行う際に生じた、先に述べた如き問題点は全て解決できるのである。

本発明では、多孔板から自由落下させながら重合させる重合器を1基用いて、芳香族ポリカーボネートを製造する方法、多孔板から自由落下させながら重合させる重合器を複数用いて芳香族ポリカーボネートを製造する方法、多孔板から自由落下させながら重合させる方法と他の重合方法を組み合わせて芳香族ポリカーボネートを製造する方法等が可能である。

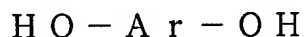
多孔板から自由落下させながら重合させる方法と他の方法を組合せる方法の好ましい態様は、前重合工程では攪拌槽型重合器を用いる方法と後重合工程で多孔板から自由落下させながら重合させる重合器を用いる方法を組合せる方法がある。この方法により、高品質の芳香族ポリカーボネートを効率良く製造する事ができる。前重合工程は通常、高真空で反応を実施する必要はないため攪拌槽型重合

器により品質を損なう事なく、高い容積効率で重合させる事ができる。重合度を更に高める後重合工程では、自由落下させながら重合させる方法が特に有利である。これらの重合方法を組み合わせることで、高品質の芳香族ポリカーボネートを効率よく製造することができる。

さらに、前重合工程で攪拌槽型重合器を用いて重合させる方法、中間重合工程で濡れ壁式に落下させながら重合させる方法、後重合工程で多孔板から自由落下させながら重合させる方法を組み合わせる方法も、本発明の好ましい態様である。重合前半の前重合工程は通常、高真空で反応を実施する必要はないため攪拌槽型重合器により品質を損なう事なく、高い容積効率で重合させる事ができるのは上述の通りである。ポリマーの重合度がそれほど高まっていない中間重合工程では、濡れ壁式に落下させながら重合する方法は、伝熱面積を大きくとれるため芳香族モノヒドロキシ化合物等の蒸発潜熱を効率的に与えることができ、有利である。重合度を更に高める後重合工程では、自由落下させながら重合させる方法が特に有利である。これらの重合方法を組み合わせることで、高品質の芳香族ポリカーボネートを効率よく製造することができる。

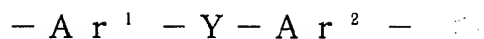
以下に本発明について詳細に説明する。

本発明において、芳香族ジヒドロキシ化合物とは、次式で示される化合物である。



(式中、Arは2価の芳香族基を表す。)

2価の芳香族基Arは、好ましくは例えば、次式で示されるものである。



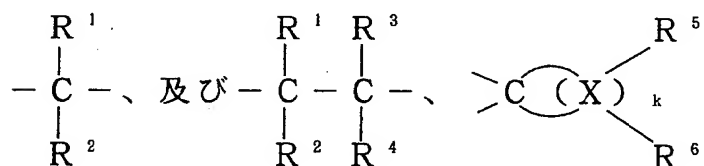
(式中、 $Ar^1$  及び  $Ar^2$  は、各々独立にそれぞれ炭素数 5 ～ 70 を有する 2 価の炭素環式又は複素環式芳香族基を表し、 $Y$  は炭素数 1 ～ 30 を有する 2 価のアルカン基を表す。)

2 価の芳香族基  $Ar^1$ 、 $Ar^2$  において、1 つ以上の水素原子が、反応に悪影響を及ぼさない他の置換基、例えば、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、炭素数 1 ～ 10 のアルコキシ基、フェニル基、フェノキシ基、ビニル基、シアノ基、エステル基、アミド基、ニトロ基などによって置換されたものであっても良い。

複素環式芳香族基の好ましい具体例としては、1 ないし複数の環形成窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を有する芳香族基を挙げる事ができる。

2 価の芳香族基  $Ar^1$ 、 $Ar^2$  は、例えば、置換又は非置換のフェニレン、置換又は非置換のビフェニレン、置換または非置換のピリジレンなどの基を表す。ここでの置換基は前述のとおりである。

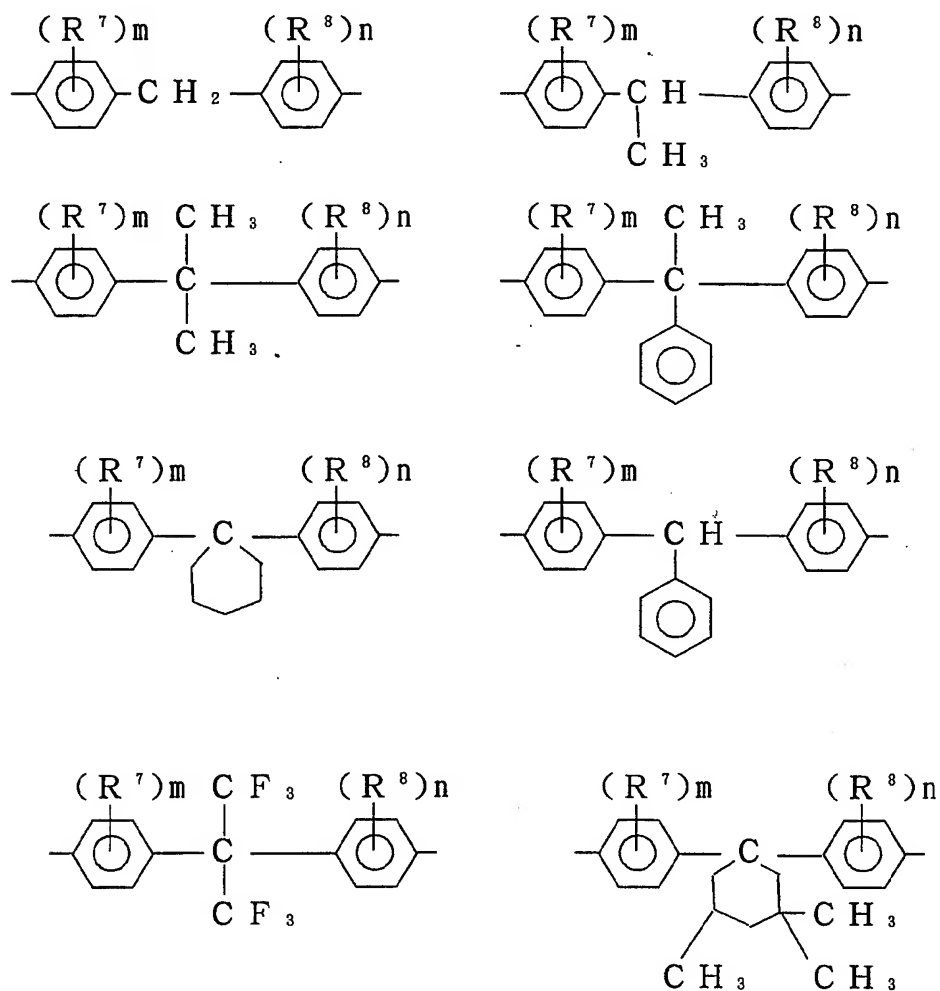
2 価のアルカン基  $Y$  は、例えば、次式で示される有機基である。

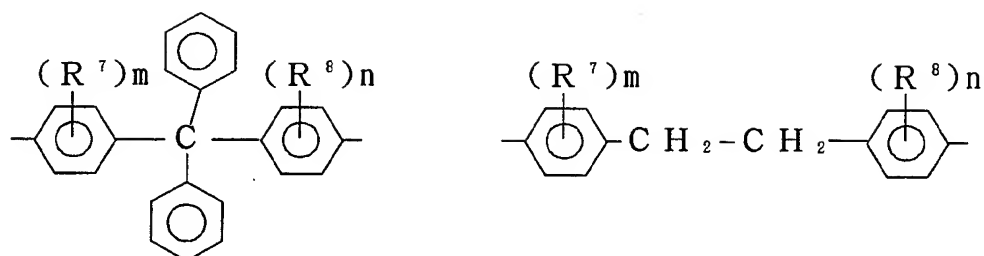


(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  は、各々独立に水素、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、炭素数 1 ～ 10 のアルコキシ基、環構成炭素数 5 ～ 10 のシクロアルキル基、環構成炭素数 5 ～ 10 の炭素環式芳香族基、炭素数 6 ～ 10 の炭素環式アラルキル基を表す。 $k$  は 3 ～ 11 の整数を表し、 $R^5$  および  $R^6$  は、各  $X$  について個々に選択

され、お互いに独立に、水素または炭素数 1 ～ 6 のアルキル基を表し、X は炭素を表す。また、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$  において、一つ以上の水素原子が反応に悪影響を及ぼさない範囲で他の置換基、例えばハロゲン原子、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、炭素数 1 ～ 10 のアルコキシ基、フェニル基、フェノキシ基、ビニル基、シアノ基、エステル基、アミド基、ニトロ基等によって置換されたものであっても良い。)

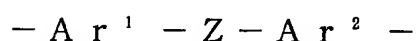
このような 2 価の芳香族基 Ar としては、例えば、次式で示されものが挙げられる。





(式中、 $R^7$ 、 $R^8$  は、各々独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、炭素数 1 ～ 10 のアルコキシ基、環構成炭素数 5 ～ 10 のシクロアルキル基またはフェニル基であって、 $m$  および  $n$  は 1 ～ 4 の整数で、 $m$  が 2 ～ 4 の場合には各  $R^7$  はそれぞれ同一でも異なるものであってもよいし、 $n$  が 2 ～ 4 の場合には各  $R^8$  はそれぞれ同一でも異なるものであってもよい。)

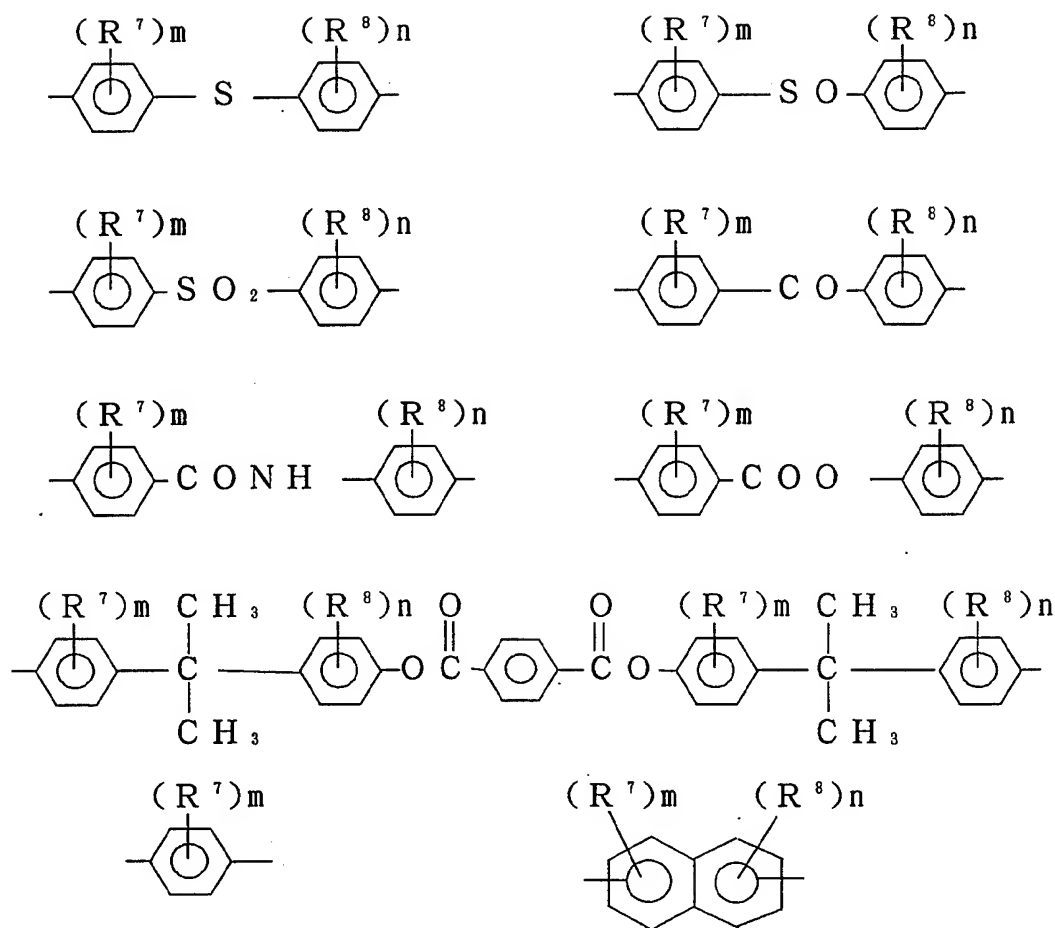
さらに、2 価の芳香族基  $A_r$  は、次式で示されるものであっても良い。



(式中、 $A_r^1$ 、 $A_r^2$  は前述の通りで、 $Z$  は単結合又は  $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、 $-COO-$ 、 $-CON(R^1)-$  などの 2 価の基を表す。ただし、 $R^1$  は前述のとおりである。)

このような 2 価の芳香族基  $A_r$  としては、例えば、次式示されるものが挙げられる。

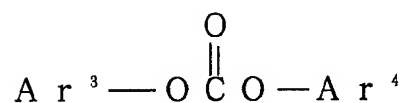




(式中、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $m$ および $n$ は、前述のとおりである。)

本発明で用いられる芳香族ジヒドロキシ化合物は、単一種類でも2種類以上でもかまわない。芳香族ジヒドロキシ化合物の代表的な例としてはビスフェノールAが挙げられる。

本発明で用いられるジアリールカーボネートは、次式で表される。



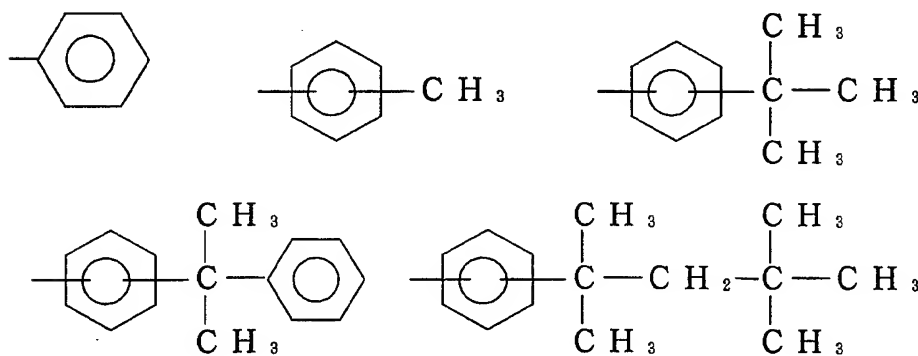
(式中、 $Ar^3$ 、 $Ar^4$ はそれぞれ1価の芳香族基を表す。)



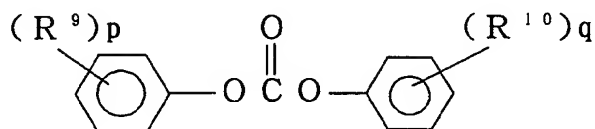
$Ar^3$  及び  $Ar^4$  は、1 価の炭素環式又は複素環式芳香族基を表すが、この  $Ar^3$ 、 $Ar^4$  において、1 つ以上の水素原子が、反応に悪影響を及ぼさない他の置換基、例えば、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、炭素数 1 ～ 10 のアルコキシ基、フェニル基、フェノキシ基、ビニル基、シアノ基、エステル基、アミド基、ニトロ基などによって置換されたものであっても良い。 $Ar^3$ 、 $Ar^4$  は同じものであっても良いし、異なるものであっても良い。

1 価の芳香族基  $Ar^3$  及び  $Ar^4$  の代表例としては、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、ピリジル基を挙げる事ができる。これらは、上述の 1 種以上の置換基で置換されたものでも良い。

好ましい  $Ar^3$  及び  $Ar^4$  としては、それぞれ例えば、次式で表されるものなどが挙げられる。



ジアリールカーボネートの代表的な例としては、次式で示される置換または非置換のジフェニルカーボネート化合物を挙げる事ができる。



(式中、 $R^9$  及び  $R^{10}$  は、各々独立に水素原子、炭素数 1 ～ 10 を有するアルキル基、炭素数 1 ～ 10 を有するアルコキシ基、環構成炭素数 5 ～ 10 のシクロアルキル基又はフェニル基を示し、 $p$  及び  $q$  は 1 ～ 5 の整数で、 $p$  が 2 以上の場合には、各  $R^9$  はそれぞれ異なるものであっても良いし、 $q$  が 2 以上の場合には、各  $R^{10}$  は、それぞれ異なるものであっても良い。)

このジフェニルカーボネート化合物の中でも、非置換のジフェニルカーボネートや、ジトリルカーボネート、ジ-*tert*-ブチルフェニルカーボネートのような低級アルキル置換ジフェニルカーボネートなどの対称型ジアリールカーボネートが好ましいが、特にもっとも簡単な構造のジアリールカーボネートであるジフェニルカーボネートが好適である。

これらのジアリールカーボネートは単独で用いても良いし、2 種以上を組み合わせ用いても良い。

芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとの使用割合(仕込比率)は、用いられる芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートの種類や、重合温度その他の重合条件によって異なるが、ジアリールカーボネートは芳香族ジヒドロキシ化合物 1 モルに対して、通常 0.9 ～ 2.5 モル、好ましくは 0.95 ～ 2.0 モル、より好ましくは 0.98 ～ 1.5 モルの割合で用いられる。

本発明の方法で得られる芳香族ポリカーボネートの数平均分子量は、通常 500 ～ 100000 の範囲であり、好ましくは 500 ～ 30000 の範囲である。

本発明において、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートの熔融混合物とは、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートが加熱状態で混合されて均一になった状態を意味する。

該溶融混合物は、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートの混合物を、 $150 \sim 200^{\circ}\text{C}$ に加熱する事によって得る事ができる。また重合中間体とは、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとを反応して得られる、本発明で製造する芳香族ポリカーボネートより分子量の低い重縮合物を意味する。すなわち、本発明で定義される重合中間体の分子量範囲は、最終的に製造する芳香族ポリカーボネートの分子量によって異なる。例えば、製造する芳香族ポリカーボネートの数平均分子量が $10000$ の時は、重合中間体の分子量範囲は $10000$ 未満であり、製造する芳香族ポリカーボネートの数平均分子量が $20000$ の時は、重合中間体の分子量範囲は $20000$ 未満である。

本発明では芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとの溶融混合物又は芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとを反応して得られる重合中間体を溶融状態で多孔板から自由落下させながら重合させ、芳香族ポリカーボネートを製造する。

本発明における自由落下とは、ガイドや壁など落下抵抗となるものに接触せずに落下している状態を意味する。自由落下させる際の該溶融混合物又は重合中間体の形状は、フィルム状、糸状、液滴状、霧状等である。自由落下の間、重縮合反応により生成したフェノールなどが抜き出される。

本発明における多孔板において孔の形状に特に制限はなく、通常、円状、長円状、三角形状、スリット状、多角形状、星形状などの形状から選ばれる。孔の断面積は、通常 $0.01 \sim 100\text{ cm}^2$ であり、好ましくは $0.05 \sim 10\text{ cm}^2$ であり、特に好ましくは $0.1 \sim 5\text{ cm}^2$ の範囲である。また、孔に接続するノズルやガイドを備えていても良いが、その後自由落下できることが必要である。孔と孔との間隔は、孔の中心と中心の距離で通常 $1 \sim 500\text{ mm}$ であ

り、好ましくは  $10 \sim 100$  mm であり、特に好ましくは  $15 \sim 50$  mm の範囲である。

孔の数に特に制限はなく、反応温度や圧力などの条件、触媒の量、重合する分子量の範囲等によっても異なるが、通常ポリマーを例えば  $100$  kg/h r 製造する際、 $10 \sim 10^5$  個の孔が必要である。

孔を通過した後、自由落下させる高さは、好ましくは  $0.3 \sim 50$  m であり、さらに好ましくは  $0.5 \sim 20$  m である。

孔を通過させる溶融混合物または重合中間体の流量は、溶融混合物または重合中間体の分子量によっても異なるが通常、孔 1 個当たり、 $10^{-4} \sim 10^4$  リットル/h r、好ましくは  $10^{-2} \sim 10^2$  リットル/h r、特に好ましくは、 $0.1 \sim 50$  リットル/h r の範囲である。

自由落下に要する時間に特に制限はないが、通常  $0.01$  秒  $\sim 1$  時間の範囲である。

本発明において、自由落下を終えた重合物はそのまま抜き出されても構わないが、循環させて、再び自由落下させながら重合させるのも好ましい方法である。この場合、自由落下した後の液溜部や循環ライン等で重縮合反応に必要な反応時間に応じて滞留時間を長くすることができる。また、自由落下をさせながら循環を行うことにより単位時間に形成し得る新規な液表面積が大きく取れるため、所望の分子量まで充分重合を進行させる事が容易となる。

本発明の好ましい態様として、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとの溶融混合物または重合中間体を連続的に供給し、溶融状態で多孔板から自由落下させながら重合させ、落下した重合体の一部は循環させて再び自由落下させながら重合させ、芳香族ポリカーボネートを連続的に抜き出す方法が挙げられる。この際、多孔板が低縮合物等で汚染されず長期間安定に運転できる事が

本発明の大きな利点の一つである。

本発明において、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートを反応させて芳香族ポリカーボネートを製造するに当たり、反応の温度は、通常 50 ～ 350℃、好ましくは 100 ～ 290℃ の温度の範囲で選ばれる。

反応の進行にともなって、芳香族モノヒドロキシ化合物が生成してくるが、これを反応系外へ除去する事によって反応速度が高められる。従って、窒素、アルゴン、ヘリウム、二酸化炭素や低級炭化水素ガスなど反応に悪影響を及ぼさない不活性なガスを導入して、生成してくる該芳香族モノヒドロキシ化合物をこれらのガスに同伴させて除去する方法や、減圧下に反応を行う方法などが好ましく用いられる。好ましい反応圧力は、溶融混合物または重合中間体の分子量によっても異なり、数平均分子量が 1000 以下の範囲では、50 mmHg ～ 常圧の範囲が好ましく、数平均分子量が 1000 ～ 2000 の範囲では、3 mmHg ～ 80 mmHg の範囲が好ましく、数平均分子量が 2000 以上の範囲では、10 mmHg 以下、特に 5 mmHg 以下が好ましい。

特に好ましい方法は、減圧下で、かつ前述した不活性ガスを導入しながら反応を行う方法である。この方法により、気流の乱れによって近隣の糸条物同士が接触集合する等の不都合もなく、効率的に重合度を高める事ができるのである。

溶融重縮合反応は、触媒を加えずに実施する事ができるが、重合速度を高めるため、必要に応じて触媒の存在下で行われる。重合触媒としては、この分野で用いられているものであれば特に制限はないが、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウムなどのアルカリ金属及びアルカリ土類金属の水酸化物類；水素化アルミニウムリチウム、水素化ホウ素ナトリウム、水素

化ホウ素テトラメチルアンモニウムなどのホウ素やアルミニウムの水素化物のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、第四級アンモニウム塩類；水素化リチウム、水素化ナトリウム、水素化カルシウムなどのアルカリ金属及びアルカリ土類金属の水素化合物類；リチウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カルシウムメトキシドなどのアルカリ金属及びアルカリ土類金属のアルコキシド類；リチウムフェノキシド、ナトリウムフェノキシド、マグネシウムフェノキシド、 $\text{LiO}-\text{Ar}-\text{OLi}$ 、 $\text{NaO}-\text{Ar}-\text{ONa}$ （Arはアリー基）などのアルカリ金属及びアルカリ土類金属のアリーロキシド類；酢酸リチウム、酢酸カルシウム、安息香酸ナトリウムなどのアルカリ金属及びアルカリ土類金属の有機酸塩類；酸化亜鉛、酢酸亜鉛、亜鉛フェノキシドなどの亜鉛化合物類；酸化ホウ素、ホウ酸、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸トリメチル、ホウ酸トリブチル、ホウ酸トリフェニル、 $(\text{R}^1 \text{ R}^2 \text{ R}^3 \text{ R}^4)\text{NB}(\text{R}^1 \text{ R}^2 \text{ R}^3 \text{ R}^4)$ または $(\text{R}^1 \text{ R}^2 \text{ R}^3 \text{ R}^4)\text{PB}(\text{R}^1 \text{ R}^2 \text{ R}^3 \text{ R}^4)$ で表されるアンモニウムボレート類またはホスホニウムボレート類（ $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ は前記と同じ）などのホウ素の化合物類；酸化ケイ素、ケイ酸ナトリウム、テトラアルキルケイ素、テトラアリールケイ素、ジフェニル－エチル－エトキシケイ素などのケイ素の化合物類；酸化ゲルマニウム、四塩化ゲルマニウム、ゲルマニウムエトキシド、ゲルマニウムフェノキシドなどのゲルマニウムの化合物類；酸化スズ、ジアルキルスズオキシド、ジアルキルスズカルボキシレート、酢酸スズ、エチルスズトリブトキシドなどのアルコキシ基またはアリーロキシ基と結合したスズ化合物、有機スズ化合物などのスズの化合物類；酸化鉛、酢酸鉛、炭酸鉛、塩基性炭酸塩、鉛及び有機鉛のアルコキシドまたはアリーロキシドなどの鉛の化合物；第四級アンモニウム塩、第四級ホスホニウム塩、第四級アルソニウム塩などのオニウム化合物類；酸化アンチモン、

酢酸アンチモンなどのアンチモンの化合物類；酢酸マンガン、炭酸マンガン、ホウ酸マンガンなどのマンガンの化合物類；酸化チタン、チタンのアルコキシドまたはアリーロキシドなどのチタンの化合物類；酢酸ジルコニウム、酸化ジルコニウム、ジルコニウムのアルコキシド又はアリーロキシド、ジルコニウムアセチルアセトンなどのジルコニウムの化合物類などの触媒を挙げる事ができる。

触媒を用いる場合、これらの触媒は1種だけで用いても良いし、2種以上を組み合わせ用いても良い。また、これらの触媒の使用量は、原料の芳香族ジヒドロキシ化合物に対して、通常 $10^{-8} \sim 1$ 重量%、好ましくは $10^{-7} \sim 10^{-1}$ 重量%の範囲で選ばれる。

本発明で用いる好ましい重合器の一例を、図に基づき説明する。

図1及び図2は、本発明の方法を達成する重合器の具体例である。図1では、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとの熔融混合物または芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートを反応して得られる重合中間体は、原料供給口1より供給され、多孔板3を通して重合器内部に導入されフィルム状、糸状、液滴状、霧状の熔融混合物または重合中間体4になる。重合器内部は、所定の圧力にコントロールされており、熔融混合物または重合中間体から留出した芳香族モノヒドロキシ化合物などや、必要に応じてガス供給口5より導入される窒素等の不活性ガスなどはベント口6より排出される。重合物は、排出ポンプ8により排出口9から排出される。重合器本体10などはヒーター又はジャケットにより加熱され、かつ保温されている。

また、図2では、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとの熔融混合物または芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートを反応して得られる重合中間体は、原料供給口1より循環ライン2に供給され、多孔板3を通して重合器内部に導入さ

れフィルム状、糸状、液滴状、霧状の溶融混合物または重合中間体 4 になる。重合器内部は、所定の圧力にコントロールされており、溶融混合物または重合中間体から留出した芳香族モノヒドロキシ化合物などや、必要に応じてガス供給口 5 より導入される窒素等の不活性ガスなどはベント口 6 より排出される。フィルム状、糸状、液滴状、霧状で重合器ボトムに達した溶融混合物または重合中間体は循環ポンプ 7 を備えた循環ライン 2 を通じて、多孔板 3 から再び重合器内部に供給される。所定の分子量に達した重合物は、排出ポンプ 8 により排出口 9 から排出される。重合器本体 10 や循環ライン 2 などはヒーター又はジャケットにより加熱され、かつ保温されている。

図 2 の重合器をバッチ式に用いる場合には、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとの溶融混合物または芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートを反応して得られる重合中間体を原料供給口 1 から全て供給した後重合を行い、所定の重合度に達した後排出口 9 より抜き出される。連続式に用いる場合には、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとの溶融混合物または芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートを反応して得られる重合中間体を原料供給口 1 から連続的に供給し、重合器内のポリマー融液量を一定に保つようにコントロールしながら所定の分子量に達したポリマーを排出口 9 より連続的に抜き出す。本発明の方法に用いる重合器は、重合器ボトムに攪拌器などを備えることも可能であるが特に必要ではない。従って、重合器本体での回転駆動部をなくす事が可能であり、高真空下でも良好にシールされた条件で重合させる事が可能である。循環ラインに備えられた循環ポンプの回転駆動部のシール性は、液ヘッドがあるため重合器本体に回転駆動部のシール性に比べ良好である。液ヘッドは、0.3



m以上、好ましくは0.5m以上ある事が好ましい。

本発明の方法は、重合器1基で行う事も可能であるが、2基以上で行ってもかまわない。また、1基の重合器を豎型または横型に仕切って、複数の重合器とする事も可能である。

本発明において、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートの溶融混合物から芳香族ポリカーボネートまで分子量を高めていく工程を、全て多孔板から自由落下させながら重合させる方法で行う事も可能であるが、他の重合方法と組み合わせて行うこともできる。

次に、本発明における、重合方法の好ましい組み合わせの態様を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。例えば、自由落下させながら重合させる方法と、薄膜式重合器、スクリー型重合器、横型攪拌重合器等を使って重合させる方法を組み合わせて芳香族ポリカーボネートを製造することも可能である。

①前重合工程：攪拌槽型重合器を用いる方法／後重合工程：多孔板から自由落下させながら重合させる方法

本発明における、重合方法の好ましい組み合わせの具体例として、前重合工程で攪拌槽型重合器を用いる方法と後重合工程で多孔板から自由落下させながら重合させる方法の組合せが挙げられる。攪拌槽型重合器は、一般に容積効率が高く、低粘度物質の攪拌効率も高いが、液容量当たりの液表面積が小さく、高粘度物質の攪拌効率は必ずしも高くない。従って、芳香族ポリカーボネートの製造を攪拌槽型重合器のみで行った場合、重合の後半、粘度の高まったポリマー中から芳香族モノヒドロキシ化合物を効率よく抜き出して重合を進行させることは困難である。また、気相部に回転駆動部を有するため、高真空下での重合は酸素の漏れ込みによる製品品質低下の問題を生ずる。しかしながら、前重合工程で攪拌槽型重合器を用いる

方法を、後重合工程で多孔板から自由落下させて重合させる方法と組み合わせる事によって、高品質の芳香族ポリカーボネートを効率良く製造する事ができる。すなわち、前重合工程は通常、高真空で実施する必要はないため攪拌槽型重合器により品質を損なう事なく、粘度も低いため高い攪拌効率でかつ高い容積効率で重合させる事ができ、また後重合工程では、多孔板から自由落下させながら重合させる方法により、芳香族モノヒドロキシ化合物などを効率的に抜き出して重合を進めることができ、高真空下でのシール性にも優れるため、高品質な芳香族ポリカーボネートを容易に製造できるのである。

本具体例における、前重合工程とは、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリール化合物から、数平均分子量で通常300から5000の範囲の重合中間体を製造する工程を意味し、後重合工程とは、前重合工程で得られた重合中間体より重合度を高めた芳香族ポリカーボネートを製造する工程を意味する。

攪拌槽型重合器は、例えば化学装置便覧（化学工学協会編；1989年）11章等に記載された攪拌槽のいずれも使用する事ができる。槽の形状に特に制限はなく、通常、縦型や横型の円筒型が用いられる。また、攪拌翼の形状にも特に制限はなく、アンカー型、タービン型、スクリュウ型、リボン型、ダブル翼型等が用いられる。

前重合工程の反応温度及び反応時間は、通常50～350℃、好ましくは100～290℃の範囲の温度で、通常1分から100時間、好ましくは30分から50時間の範囲で選ばれる。

前重合工程の反応圧力は、溶融混合物または重合中間体の分子量によっても異なるが、通常3 mmHg～常圧の範囲が好ましく、さらに好ましくは5 mmHg～常圧の範囲である。反応の進行に伴って、生成してくる芳香族モノヒドロキシ化合物を反応系外へ効

率的に除去するため、窒素、アルゴン、ヘリウム、二酸化炭素や低級炭化水素ガスなど反応に悪影響を及ぼさない不活性なガスを導入して、生成してくる該芳香族モノヒドロキシ化合物をこれらのガスに同伴させる方法も好ましく用いられる。

前重合工程は、バッチ方式、連続方式のいずれでも実施する事ができる。また、前重合工程において攪拌槽型重合器は1基または、2基以上組み合わせて用いる事が可能である。

前重合工程は、通常芳香族モノヒドロキシ化合物の発生量が多いので、これを蒸発させるためには必要に応じて熱交換器や、気化室等を設ける事が好ましい。

本具体例における後重合工程、すなわち多孔板から自由落下させながら重合させる方法の、装置、重合方法、重合条件等については上述したとおりである。

次に、本方式の具体例を、図に基づき説明する。

図3は、本発明の方法を達成するプロセスの例である。図3では前重合工程に3基、後重合工程に2基の重合器を用いているが、あくまでも具体例であり、本発明がこれに制限されるものではない。

図3は、前重合工程では、芳香族ジヒドロキシ化合物及びジアリールカーボネートは、原料供給口1、1'より攪拌槽型第1(A)重合器3、攪拌槽型第1(B)重合器3'に導入される。なお、攪拌槽型第1(B)重合器3'は、攪拌槽型第1(A)重合器と全く同様であり、バッチ的に運転する場合などに切り替えて使用することができる。重合器内部は窒素などの不活性ガス雰囲気下となっており、通常常圧付近でコントロールされており、留出する芳香族モノヒドロキシ化合物などはベント口2、2'から排出される。攪拌下で所定時間反応して得られた重合中間体4は排出口5から排出され、移送ポンプ6で移送されて、供給口7より攪拌槽型第2重合器8に

導入される。

重合器内部は減圧下にコントロールされており、留出する芳香族モノヒドロキシ化合物などはベント口 9 から排出される。攪拌下で所定時間反応して得られた重合中間体 10 は排出口 11 から排出され、移送ポンプ 12 で後重合工程へ移送される。

後重合工程では、前重合工程で製造された重合中間体 10 が供給口 13 より循環ライン 14 に供給され、多孔板 15 を通って多孔板型第 1 重合器 16 の内部に導入されフィルム状、糸状、液滴状、霧状の重合中間体 17 になる。重合器内部は、所定の圧力にコントロールされており、重合中間体から留出した芳香族モノヒドロキシ化合物などや、必要に応じてガス供給口 18 より導入される窒素等の不活性ガスなどはベント口 19 より排出される。フィルム状、糸状、液滴状、霧状で重合器ボトムに達した重合中間体は循環ポンプ 20 を備えた循環ライン 14 を通じて、多孔板 15 から再び重合器内部に供給される。所定の分子量に達した重合中間体 21 は、移送ポンプ 22 により排出口 23 から排出され、供給口 24 より供給され、多孔板 26 を通って多孔型第 2 重合器 27 の内部に導入され、フィルム状、糸状、液滴状、霧状の重合中間体 28 になる。重合器内部は、所定の圧力にコントロールされており、重合中間体から留出した芳香族モノヒドロキシ化合物などや、必要に応じてガス供給口 29 より導入される窒素等の不活性ガスなどはベント口 30 より排出される。熔融重合物 32 は、排出ポンプ 33 により排出口 34 から排出される。なお、前重合工程、後重合工程共、各重合器、循環ライン、移送ライン、排出ラインなどはいずれもジャケットまたはヒーター等で加熱され、かつ保温されている。

② 前重合工程：攪拌槽型重合器を用いる方法／中間重合工程：濡れ壁式に落下させながら重合させる方法／後重合工程：多孔板から自

### 由落下させながら重合させる方法

本発明における重合方法の組み合わせのもう一つの好ましい具体例は、前重合工程で攪拌槽型重合器を用いる方法、中間重合工程で濡れ壁式に落下させながら重合させる方法、後重合工程で多孔板から自由落下させながら重合させる方法の組合せである。

本具体例の中間重合工程においては、前重合工程で得られた重合中間体を熔融状態で濡れ壁式に落下させながら重合させる。濡れ壁式に落下させながら重合させる方法は、伝熱面積を大きくとれるため芳香族モノヒドロキシ化合物等の蒸発潜熱を効率的に供給することが容易であり、蒸発面積も大きく取れるため芳香族モノヒドロキシ化合物などを効率的に抜き出して重合を進行させることができる。

本具体例における、前重合工程とは、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリール化合物から、数平均分子量で通常300から5000の範囲の重合中間体を製造する工程であり、中間重合工程とは、前重合工程で得られた重合中間体よりも高分子量の重合中間体、すなわち通常数平均分子量で上限10000程度までの重合中間体を製造する工程であり、後重合工程とは、中間重合工程で製造された重合中間体よりも高分子量の芳香族ポリカーボネートを製造する工程である。

前重合工程で用いる攪拌槽型重合器、および前重合工程の重合方法、重合条件等については上述したとおりである。

中間重合工程において、濡れ壁式に落下させながら重合させる装置としては例えば化学装置便覧（化学工学協会編；1989年）11章461頁に記載の反応器などが挙げられる。重合器は多管式にすることも可能であり、また、落下したポリマーを循環させて再び濡れ壁式に落下させながら重合させることも可能である。

中間重合工程の反応温度及び反応時間は、通常50～350℃、

好ましくは100～290℃の範囲の温度で、通常1分から100時間、好ましくは30分から50時間の範囲で選ばれる。

中間重合工程の好ましい反応圧力は、溶融混合物または重合中間体の分子量によっても異なり、数平均分子量が1000以下の範囲では、50mmHg～常圧の範囲が好ましく、数平均分子量が1000～2000の範囲では3mmHg～80mmHgの範囲が好ましく、数平均分子量が2000以上の範囲では、10mmHg以下、特に5mmHg以下が好ましい。反応の進行にともなって、生成してくる芳香族モノヒドロキシ化合物を反応系外へ効率的に除去するため、窒素、アルゴン、ヘリウム、二酸化炭素や低級炭化水素ガスなど反応に悪影響を及ぼさない不活性なガスを導入して、生成してくる該芳香族モノヒドロキシ化合物をこれらのガスに同伴させる方法も好ましく用いられる。

中間重合工程は、バッチ方式、連続方式のいずれでも実施することができる。また、中間重合工程において重合器は1器または、2器以上組み合わせて用いる事が可能である。

中間重合工程は、通常芳香族モノヒドロキシ化合物の発生量が多く、これを蒸発させるためには必要に応じて熱交換器や、気化室等を設ける事が好ましい。

本具体例における後重合工程、すなわち多孔板から自由落下させながら重合させる方法の、装置、重合方法、重合条件等については上述した通りである。

次に、本方法の具体例を、図に基づき説明する。

図6は、本発明の方法を達成するプロセスの例である。図6では前重合工程に3基、中間重合工程に1基、後重合工程に2基の重合器を用いているが、あくまでも具体例であり、本発明がこれに制限されるものではない。

図 6 は、前重合工程では、芳香族ジヒドロキシ化合物及びジアリールカーボネートは、原料供給口 1、1' より攪拌槽型第 1 (A) 重合器 3、攪拌槽型第 1 (B) 重合器 3' に導入される。なお、攪拌槽型第 1 (B) 重合器 3' は、攪拌槽型第 1 (A) 重合器と全く同様であり、バッチ的に運転する場合などに切り替えて使用することができる。重合器内部は窒素などの不活性ガス雰囲気下となっており、通常常圧付近でコントロールされており、留出する芳香族モノヒドロキシ化合物などはベント口 2、2' から排出される。攪拌下で所定時間反応して得られた重合中間体 4 は排出口 5 から排出され、移送ポンプ 6 で移送されて、供給口 7 より攪拌槽型第 2 重合器 8 に導入される。重合器内部は減圧下にコントロールされており、留出する芳香族モノヒドロキシ化合物などはベント口 9 から排出される。攪拌下で所定時間反応して得られた重合中間体 10 は排出口 11 から排出され、移送ポンプ 12 で中間重合工程へ移送される。

中間重合工程では、前重合工程で製造された重合中間体 10 が供給口 13 より循環ライン 14 に供給され、オーバーフロー口より濡れ壁型重合器 16 の内部に導入され薄膜状の重合中間体 17 になる。重合器内部は、所定の圧力にコントロールされており、重合中間体から留出した芳香族モノヒドロキシ化合物などや、必要に応じてガス供給口 18 より導入される窒素等の不活性ガスなどはベント口 19 より排出される。薄膜状で重合器ボトムに達した重合中間体は循環ポンプ 20 を備えた循環ライン 14 を通じて、再び重合器内部にオーバーフローして供給される。所定の分子量に達した重合中間体 21 は、排出ポンプ 22 により排出口 23 から排出される。

後重合工程では、中間重合工程で製造された重合中間体 21 が供給口 24 より循環ライン 25 に供給され、多孔板 26 を通って多孔板型第 1 重合器 27 の内部に導入されフィルム状、糸状、液滴状、

霧状の重合中間体 28 になる。重合器内部は、所定の圧力にコントロールされており、重合中間体から留出した芳香族モノヒドロキシ化合物などや、必要に応じてガス供給口 29 より導入される窒素等の不活性ガスなどはベント口 30 より排出される。フィルム状、糸状、液滴状、霧状で重合器ボトムに達した重合中間体は循環ポンプ 31 を備えた循環ライン 25 を通じて、多孔板 26 から再び重合器内部に供給される。所定の分子量に達した重合中間体 32 は、移送ポンプ 33 により排出口 34 から排出され、供給口 35 より供給され、多孔板 37 を通って多孔型第 2 重合器 38 の内部に導入され、フィルム状、糸状、液滴状、霧状の重合中間体 39 になる。重合器内部は、所定の圧力にコントロールされており、重合中間体から留出した芳香族モノヒドロキシ化合物などや、必要に応じてガス供給口 40 より導入される窒素等の不活性ガスなどはベント口 41 より排出される。熔融重合物 43 は、排出ポンプ 44 により排出口 45 から排出される。なお、前重合工程、中間重合工程、後重合工程での、各重合器、循環ライン、移送ライン、排出ラインなどはいずれもジャケットまたはヒーター等で加熱され、かつ保温されている。

本発明の方法を達成する重合器の材質に特に制限はなく、通常ステンレススチールやニッケル、グラスライニング等から選ばれる。

重合器内側面にスケールが付着するのを防止するため、循環するポリマーの一部で重合器内壁面に濡れ壁を形成させるのも本発明の好ましい実施態様の一つである。

#### 図面の簡単な説明

図 1 と図 2 は、本発明で用いる重合器の一例である。

図 3 ～ 8 は、本発明の方法を達成するプロセスの一例である。

#### 符号の説明



## (図 1 と図 2)

- 1 : 原料供給口      2 : 循環ライン      3 : 多孔板  
4 : フィルム状、糸状、液滴状、霧状の溶融混合物または  
重合中間体      5 : ガス供給口      6 : ベント口  
7 : 循環ポンプ      8 : 排出ポンプ      9 : 排出口  
10 : 重合器本体

## (図 3、図 4 と図 5)

- 1 : 原料供給口      1' : 原料供給口      2 : ベント口  
2' : ベント口      3 : 攪拌槽型第 1 重合器 (A)  
3' : 攪拌槽型第 1 重合器 (B)      4 : 重合中間体  
5 : 排出口      5' : 排出口      6 : 移送ポンプ  
7 : 供給口      8 : 攪拌槽型第 2 重合器  
9 : ベント口      10 : 重合中間体      11 : 排出口  
12 : 移送ポンプ      13 : 供給口      14 : 循環ライン  
15 : 多孔板      16 : 多孔板型第 1 重合器  
16' : 多孔板型重合器  
17 : フィルム状、糸状、液滴状、霧状の重合中間体  
18 : ガス供給口      19 : ベント口      20 : 循環ポンプ  
21 : 重合中間体      22 : 移送ポンプ      23 : 排出口  
24 : 供給口      25 : 循環ライン      26 : 多孔板  
27 : 多孔板型第 2 重合器  
28 : フィルム状、糸状、液滴状、霧状の重合中間体  
29 : ガス供給口      30 : ベント口      31 : 循環ポンプ  
32 : 溶融重合物      33 : 排出ポンプ      34 : 排出口

## (図 6 と図 7)

- 1 : 原料供給口      1' : 原料供給口      2 : ベント口  
2' : ベント口      3 : 攪拌槽型第 1 重合器 (A)

3' : 攪拌槽型第 1 重合器 (B)                      4 : 重合中間体  
 5 : 排出口                      5' : 排出口                      6 : 移送ポンプ  
 7 : 供給口                      8 : 攪拌槽型第 2 重合器  
 9 : ベント口                      10 : 重合中間体                      11 : 排出口  
 12 : 移送ポンプ                      13 : 供給口                      14 : 循環ライン  
 15 : オーバーフロー口                      16 : 濡れ壁型重合器  
 17 : 薄膜状の重合中間体                      18 : ガス供給口  
 19 : ベント口                      20 : 循環ポンプ                      21 : 重合中間体  
 22 : 移送ポンプ                      23 : 排出口                      24 : 供給口  
 25 : 循環ライン                      26 : 多孔板                      27 : 多孔板型第 1 重合器  
 28 : フィルム状、糸状、液滴状、霧状の重合中間体  
 29 : ガス供給口                      30 : ベント口                      31 : 循環ポンプ  
 32 : 重合中間体                      33 : 移送ポンプ                      34 : 排出口  
 35 : 供給口                      36 : 循環ライン                      37 : 多孔板  
 38 : 多孔板型第 2 重合器  
 39 : フィルム状、糸状、液滴状、霧状の重合中間体  
 40 : ガス供給口                      41 : ベント口                      42 : 循環ポンプ  
 43 : 熔融重合物                      44 : 排出ポンプ                      45 : 排出口

(図 8)

1 : 原料供給口                      1' : 原料供給口                      2 : ベント口  
 2' : ベント口                      3 : 攪拌槽型第 1 重合器 (A)  
 3' : 攪拌槽型第 1 重合器 (B)                      4 : 重合中間体  
 5 : 排出口                      5' : 排出口                      6 : 移送ポンプ  
 7 : 供給口                      8 : 循環ライン                      9 : オーバーフロー口  
 10 : 濡れ壁型重合器                      11 : 薄膜状の重合中間体  
 12 : ガス供給口                      13 : ベント口                      14 : 循環ポンプ  
 15 : 重合中間体                      16 : 移送ポンプ                      17 : 排出口

- 1 8 : 供給口            1 9 : 循環ライン    2 0 : 多孔板  
2 1 : 多孔板型第 1 重合器  
2 2 : フィルム状、糸状、液滴状、霧状の重合中間体  
2 3 : ガス供給口        2 4 : ベント口        2 5 : 循環ポンプ  
2 6 : 重合中間体        2 7 : 移送ポンプ    2 8 : 排出口  
2 9 : 供給口            3 0 : 循環ライン    3 1 : 多孔板  
3 2 : 多孔板型第 2 重合器  
3 3 : フィルム状、糸状、液滴状、霧状の重合中間体  
3 4 : ガス供給口        3 5 : ベント口        3 6 : 循環ポンプ  
3 7 : 溶融重合物        3 8 : 排出ポンプ    3 9 : 排出口

発明を実施するための最良の形態

以下に、実施例を挙げて説明する。

なお、分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定した数平均分子量（以下、 $M_n$ と略す。）である。カラーは、CIE L A B法により試験片厚み 3.2 cmで測定し、黄色度を  $b^*$  値で示した。

（実施例 1）

図 1 に示すような重合器を用いて反応を行った。この重合器は、内容積は 80 リットルで、孔径 7.5 mm の孔をピッチ 3.0 mm の六方最密配置で 50 個有する多孔板を備えており、自由落下する高さは 4 m である。

この重合器に、ビスフェノール A とジフェニルカーボネート（対ビスフェノール A モル比 1.05）から製造した、 $M_n$  2400 の重合中間体を 5 リットル／h r で供給しながら、反応温度 250℃、反応圧力 1.0 mm Hg、窒素ガス流量 2 リットル／h r の条件で、反応を行った。その結果、 $M_n$  3100 の無色透明な芳香族ポリカ

ーボネート（ $b^*$  値 3.1）が得られた。

（実施例 2）

実施例 1 と同一の装置を用いて、ビスフェノール A とジフェニルカーボネート（対ビスフェノール A モル比 1.08）から製造した、 $M_n$  8900 の重合中間体を 2 リットル/h r で供給しながら、反応温度 250℃、反応圧力 0.6 mmHg、窒素ガス流量 1 リットル/h r の条件で反応を行った。その結果、 $M_n$  11300 の無色透明な芳香族ポリカーボネート（ $b^*$  値 3.3）が得られた。

（実施例 3）

図 2 に示すような重合器を用いて反応を行った。この重合器は、内容積は 80 リットルで、孔径 7.5 mm の孔をピッチ 30 mm の六方最密配置で 50 個有する多孔板を備えており、自由落下する高さは 4 m である。

この重合器に、ビスフェノール A とジフェニルカーボネート（対ビスフェノール A モル比 1.05）の溶融混合物を 20 リットル仕込み、反応温度 250℃、反応圧力 100 mmHg、循環流量 600 リットル/h r、窒素ガス流量 2 リットル/h r の条件で 1 時間バッチ反応を行い、さらに反応圧力を 10 mmHg として 30 分バッチ反応を行った。その結果、 $M_n$  2100 の無色透明な芳香族ポリカーボネート（ $b^*$  値 3.0）が得られた。

（実施例 4）

実施例 3 と同一の装置を用いて、ビスフェノール A とジフェニルカーボネート（対ビスフェノール A モル比 1.05）から製造した、 $M_n$  800 の重合中間体を 35 リットル仕込み、反応温度 250℃、反応圧力 10 mmHg、循環流量 400 リットル/h r、窒素ガス流量 2 リットル/h r の条件で、1 時間バッチ反応を行った。その結果、 $M_n$  2400 の無色透明な芳香族ポリカーボネート（ $b^*$  値

3. 0) が得られた。

(実施例 5)

実施例 3 と同一の装置を用いて、実施例 4 で得た芳香族ポリカーボネートと同様の Mn 2 4 0 0 の重合中間体を 3 0 リットル仕込み、反応温度 2 5 0 °C、反応圧力 1. 0 mm H g、循環流量 1 0 0 リットル／h r、窒素ガス流量 2 リットル／h r の条件で 1. 5 時間バッチ反応を行った。その結果、Mn 4 7 0 0 の無色透明な芳香族ポリカーボネート (b\* 値 3. 2) が得られた。

(実施例 6)

実施例 3 と同一の装置を用いて、実施例 4 で得た芳香族ポリカーボネートと同様の Mn 2 4 0 0 の重合中間体を 3 0 リットル仕込み、反応温度 2 5 0 °C、反応圧力 1. 0 mm H g、循環流量 4 0 0 リットル／h r、窒素ガス流量 2 リットル／h r の条件で、1. 5 時間バッチ反応を行った。その結果、Mn 6 0 0 0 の無色透明な芳香族ポリカーボネート (b\* 値 3. 2) が得られた。

(実施例 7)

実施例 3 と同一の装置を用いて、実施例 4 で得た芳香族ポリカーボネートと同様の Mn 2 4 0 0 の重合中間体を 3 0 リットル仕込み、反応温度 2 5 0 °C、反応圧力 1. 0 mm H g、循環流量 2 0 リットル／h r、窒素ガス流量 2 リットル／h r の条件で、1. 5 時間バッチ反応を行った。その結果、Mn 4 2 0 0 の無色透明な芳香族ポリカーボネート (b\* 値 3. 2) が得られた。

(実施例 8)

実施例 3 と同一の装置を用いて、実施例 5 で得た芳香族ポリカーボネートと同様の Mn 4 7 0 0 の重合中間体を 3 0 リットル仕込み、反応温度 2 5 0 °C、反応圧力 1. 0 mm H g、循環流量 2 5 リットル／h r、窒素ガス流量 2 リットル／h r の条件で、6 時間バッチ

反応を行った。その結果、 $M_n 10000$ の無色透明な芳香族ポリカーボネート ( $b^*$  値 3.3) が得られた。

(実施例 9)

実施例 3 と同一の装置を用いて、実施例 5 で得た芳香族ポリカーボネートと同様の  $M_n 4700$  の重合中間体を 30 リットル仕込み、反応温度 280 °C、反応圧力 0.4 mmHg、循環流量 25 リットル/h r、窒素ガス流量 2 リットル/h r の条件で、2 時間バッチ反応を行った。その結果、 $M_n 11000$  の無色透明な芳香族ポリカーボネート ( $b^*$  値 3.3) が得られた。

(比較例 1)

実施例 3 と同様の装置の 50 個の口全てに、孔の中心から鉛直に 0.1 mm  $\phi$  の SUS 316 製ワイヤを重合器下部の液溜まで垂らし、自由落下させなくした以外は全て同じ条件の装置を用いて、実施例 9 と同一の条件で該重合中間体を 2 時間バッチ反応させた。その結果、 $M_n 5500$  の芳香族ポリカーボネート ( $b^*$  値 3.3) が得られた。このときの分子量上昇速度は、実施例 9 の約 1/8 であった。

(実施例 10)

実施例 3 と同一の装置を用いて、ビスフェノール A とジフェニルカーボネート (対ビスフェノール A モル比 1.15) の熔融混合物を 50 リットル仕込み、反応温度 250 °C、反応圧力 100 mmHg、循環流量 600 リットル/h r、窒素ガス流量 2 リットル/h r の条件で、1 時間バッチ反応を行った後、反応圧力を 10 mmHg、循環流量 400 リットル/h r とする以外前記と同一の条件で更に 1 時間バッチ反応を行った。その結果、 $M_n 2300$  の無色透明な芳香族ポリカーボネート ( $b^*$  値 3.0) が得られた。

(実施例 11)

実施例 3 と同一の装置を用いて、ビスフェノール A とジフェニルカーボネート（対ビスフェノール A モル比 1.05）から製造した、Mn 2200 の重合中間体を 30 リットルあらかじめ仕込み、この仕込んだものと同様の Mn 2200 の重合中間体を 6 リットル／h r で供給し、液レベルを一定に保ちながら、反応温度 250℃、反応圧力 1.0 mm Hg、循環流量 100 リットル／h r、窒素ガス流量 2 リットル／h r の条件で、1000 時間連続で重合反応を行った。結果をまとめて表 1 に示す。重合終了後、多孔板への低重合物等の付着は全く見られなかった。

（実施例 12～15）

実施例 11 と同様な方法で、重合条件を種々変化させて重合を行った。ただし、重合器へ仕込み、かつ供給する重合中間体は実施例 11 で 1000 時間後に得られた芳香族ポリカーボネートと同様の Mn 6000 の重合中間体である。結果をまとめて、表 1 に示す。いずれも、重合終了後、多孔板への低重合物等の付着は全く見られなかった。

（実施例 16～20）

自由落下する高さを 0.2 m、0.5 m、1 m、2 m、8 m に変えた以外は実施例 3 と全く同様の装置を用いて、実施例 13 と全て同一の条件で 1000 時間連続で重合反応を行った。結果を表 2 に示す。いずれの場合も重合終了後、多孔板への低重合物の付着は全く見られなかった。

（実施例 21）

多孔板が孔径 4.4 mm の孔をピッチ 20 mm の六方最密配置で 110 個有している以外は、実施例 3 と全く同様の装置を用いて、実施例 13 と全て同一の条件で重合反応を行った。200 時間後、400 時間後、600 時間後、800 時間後及び 1000 時間後に、

重合器から連続的に抜き出して得られた芳香族ポリカーボネートはいずれも無色透明であり（ $b^*$  値 3.3）、 $M_n$ はそれぞれ15500、15600、15400、15500、15500で安定であった。重合終了後、多孔板への低重合物等の付着は全く見られなかった。

（実施例22）

多孔板が幅4mm長さ10mmの長方形型の孔を50個有している以外は、実施例3と全く同様の装置を用いて、実施例13と全て同一の条件で重合反応を行った。200時間後、400時間後、600時間後、800時間後及び1000時間後に、重合器から連続的に抜き出して得られた芳香族ポリカーボネートはいずれも無色透明であり（ $b^*$  値 3.3）、 $M_n$ はそれぞれ13000、12900、13100、13000、13100で安定であった。重合終了後、多孔板への低重合物等の付着は全く見られなかった。

（比較例2）

多孔板型重合器の代わりに、横型二軸攪拌型重合器を用いて芳香族ポリカーボネートを製造した。但し、横型二軸攪拌型重合器は、内容積は30リットル、 $D/L$ は6で、回転直径140mmで二軸の攪拌羽根を有している。

この装置を用いて実施例15と同様に連続で重合反応を行った。但し、横型二軸攪拌型重合器は、反応温度250℃、反応圧力0.3mmHg、内容量10リットルの条件にした。この運転条件で1000時間連続で重合反応を行った結果、200時間後、400時間後、600時間後、800時間後及び1000時間後に、重合器から連続的に抜き出して得られた芳香族ポリカーボネートの $b^*$  値はそれぞれ3.6、3.7、3.7、3.8、3.9であり、 $M_n$ はそれぞれ8500、8800、8600、8400、8300であ



った。このときの分子量上昇速度は、実施例 15 の約 1 / 2 であった。

(実施例 23)

実施例 3 と同一の装置を用いて、ビスフェノール A とジフェニルカーボネートの溶融混合物（ジフェニルカーボネートの対ビスフェノール A モル比 1.05）にビスフェノール A 1 モルに対して  $1 \times 10^{-6}$  モルの水酸化ナトリウムと  $3 \times 10^{-6}$  モルの水酸化テトラメチルアンモニウムを添加したものを 50 リットル仕込み、反応温度 250℃、反応圧力 100 mmHg、循環流量は 200 リットル/h r、窒素ガス流量 2 リットル/h r の条件で、30 分間バッチ反応を行った後、続けて反応圧力 10 mmHg とする以外前記と同一の条件で更に 30 分間バッチ反応を行った。その結果、 $M_n$  2500 の無色透明な芳香族ポリカーボネート（ $b^*$  値 3.0）が得られた。

(実施例 24)

実施例 3 と同一の装置を用いて、実施例 23 で得た芳香族ポリカーボネートと同様の  $M_n$  2500 の重合中間体を 30 リットル仕込み、反応温度 250℃、反応圧力 1.0 mmHg、循環流量は 100 リットル/h r、窒素ガス流量 2 リットル/h r の条件で、1 時間バッチ反応を行った後、続けて循環流量 25 リットル/h r とする以外前記と同一の条件で更に 4 時間バッチ反応を行った。その結果、 $M_n$  10500 の無色透明な芳香族ポリカーボネート（ $b^*$  値 3.1）が得られた。

(実施例 25)

実施例 3 と同一の装置を用いて、ビスフェノール A のかわりに 1,1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンを用いる以外は、実施例 3 と同様の条件にして 3

0 分間反応を行い、更に実施例 4 と同様の条件で 3 0 分間反応を行った。その結果、M n 2 3 0 0 の着色のない無色透明な芳香族ポリカーボネートが得られた。この芳香族ポリカーボネートを重合中間体として、更に実施例 6 と同様の条件で反応を行ったところ、M n 5 8 0 0 の無色透明な芳香族ポリカーボネート (b \* 値 3 . 3 ) が得られた。

(実施例 2 6 )

図 3 に示すようなプロセスで、芳香族ポリカーボネートを製造した。但し、前重合工程の攪拌槽型第 1 重合器は (A) と (B) を切り替えながらバッチ的に運転し、その他の重合器は連続的に運転した。攪拌槽型第 1 重合器 (A) 、 (B) の内容積は 1 0 0 リットル、攪拌槽型第 2 重合器の内容積は 5 0 リットルであり、攪拌翼はいずれもアンカー型である。

後重合工程の多孔板型第 1 重合器、及び多孔板型第 2 重合器は、内容積は 8 0 リットルで、孔径 7 . 5 m m の孔をピッチ 3 0 m m の六方最密配置で 5 0 個有する多孔板を備えており、自由落下する高さは 4 m である。但し、循環ラインは多孔板型第 1 重合器のみが有している。

この前重合工程の攪拌槽型第 1 重合器は (A) 、 (B) とともに、温度 1 8 0 °C、圧力常圧、シール窒素ガス流量 1 リットル / h r の条件である。攪拌槽型第 1 重合器 (A) に、ビスフェノール A とジフェニルカーボネート (対ビスフェノール A モル比 1 . 1 0 ) を 8 0 K g 仕込み 4 H r 溶融混合し、5 リットル / h r で連続に攪拌槽型第 2 重合器に供給した。攪拌槽型第 1 重合器 (A) から攪拌槽型第 2 重合器に供給している間に、攪拌槽型第 1 重合器 (B) に、攪拌槽型第 1 重合器 (A) と同様にビスフェノール A とジフェニルカーボネートを溶融混合し、攪拌槽型第 1 重合器 (A) が空になった

時点で攪拌槽型第1重合器(B)に切り替えた。この後、同様にし  
て攪拌槽型第1重合器(A)、(B)はバッチ的に切り替えながら  
攪拌槽型第2重合器に重合中間体を連続に5リットル/h rで供給  
し続けた。攪拌槽型第2重合器は内容量が20リットルに達したら、  
内容量20リットルを一定に保つように後重合工程の多孔板型第1  
重合器に重合中間体を連続に供給した。攪拌槽型第2重合器は、反  
応温度230℃、反応圧力100 mmHg、窒素ガス流量2リット  
ル/h rの条件である。多孔板型第1重合器は内容量が10リット  
ルに達したら、内容量10リットルを一定に保つように多孔板型第  
2重合器に重合中間体を連続に供給した。多孔板型第1重合器は、  
反応温度250℃、反応圧力2.0 mmHg、窒素ガス流量1リッ  
トル/h r、循環量200リットル/h rの条件である。多孔板型  
第2重合器は内容量が2リットルに達したら、内容量2リットル一  
定に保つように溶融重合体を連続に抜き出した。多孔板型第2重合  
器は、反応温度280℃、反応圧力0.3 mmHg、窒素ガス流量  
2リットル/h rの条件である。この運転条件で500時間連続で  
重合反応を行った結果をまとめて表3に示す。重合終了後、多孔板  
への低重合物等の付着は全く見られなかった。

(実施例27～29)

実施例26と同一の装置を用いて重合条件を種々変化させて実施  
例26と同様の方法で重合反応を行った。結果をまとめて表3に示  
す。いずれも、重合終了後、多孔板への低重合物等の付着は全く見  
られなかった。

(実施例30)

図4に示すようなプロセスで、芳香族ポリカーボネートを製造し  
た。但し、前重合工程は図3の前重合工程と全く同様であり、後重  
合工程の多孔板型重合器は、図3の多孔板型第1重合器と全く同様

である。

前重合工程は実施例 2 6 と同様の条件で反応を行った。また、後重合工程は、多孔板型重合器を、反応温度 2 9 0 °C、反応圧力 0 . 4 m m H g、窒素ガス流量 2 リットル／h r、内容量 1 0 リットル、循環量 4 0 0 リットル／h r の条件とした。この運転条件で 5 0 0 時間連続で重合反応を行った。その結果、1 0 0 時間後の、多孔板型重合器に供給される重合中間体の M n は 7 0 0 であった。1 0 0 時間後、2 0 0 時間後、3 0 0 時間後、4 0 0 時間後及び 5 0 0 時間後の、多孔板型重合器から連続に抜き出して得られた芳香族ポリカーボネートはいずれも無色透明であり（b \* 値 3 . 4）、M n はそれぞれ 1 0 8 0 0、1 0 9 0 0、1 0 5 0 0、1 0 2 0 0、1 0 8 0 0 で安定であった。重合終了後、多孔板への低重合物等の付着は全く見られなかった。

#### （実施例 3 1）

実施例 3 0 と同一の装置を用いて、前重合工程は実施例 2 6 と同様の条件で反応を行い、後重合工程の多孔板型重合器に重合中間体を 1 0 リットル供給した。多孔板型重合器に供給された重合中間体の M n は 7 0 0 であった。その後、後重合工程の多孔板型重合器で、反応温度 2 8 0 °C、反応圧力 0 . 4 m m H g、窒素ガス流量 2 リットル／h r、循環量 3 0 0 リットル／h r の条件で、3 時間バッチ反応を行った。その結果、M n 1 2 4 0 0 の無色透明な芳香族ポリカーボネート（b \* 値 3 . 4）が得られた。

#### （実施例 3 2）

実施例 3 0 と同一の装置を用いて、前重合工程は実施例 2 6 と同様の条件で反応を行い、後重合工程の多孔板型重合器に重合中間体を 1 0 リットル供給した。多孔板型重合器に供給された重合中間体の M n は 7 0 0 であった。その後、後重合工程の多孔板型重合器で、

反応温度 250℃、反応圧力 1.0 mmHg、窒素ガス流量 4 リットル／hr、循環流量 600 リットル／hr の条件で 1 時間バッチ反応を行った。その結果、Mn 6700 の無色透明な芳香族ポリカーボネート (b\* 値 3.1) が得られた。

(実施例 33)

実施例 30 と同一の装置を用いて、前重合工程は実施例 28 と同様の条件で反応を行い、後重合工程の多孔板型重合器に重合中間体を 10 リットル供給した。多孔板型重合器に供給された重合中間体の Mn は 900 であった。その後、後重合工程の多孔板型重合器で、反応温度 290℃、反応圧力 0.4 mmHg、窒素ガス流量 4 リットル／hr、循環流量 80 リットル／hr の条件で 10 時間バッチ反応を行った。その結果、Mn 23000 の無色透明な芳香族ポリカーボネート (b\* 値 3.5) が得られた。

(実施例 34)

図 5 に示すようなプロセスで、実施例 26 と同様にして連続に芳香族ポリカーボネートを製造した。

但し、前重合工程及び後重合工程の多孔板型第 1 重合器は、それぞれ図 3 の前重合工程及び後重合工程の多孔板型第 1 重合器と全く同様である。また後重合工程の多孔板型第 2 重合器は、図 3 の多孔板型第 1 重合器と全く同様である。

前重合工程は、攪拌槽型第 1 重合器 (A)、(B) に、ビスフェノール A とジフェニルカーボネート (対ビスフェノール A モル比 1.04) を仕込み熔融混合する他は実施例 26 と全く同様に行った。また後重合工程は、多孔板型第 1 重合器を、反応温度 240℃、反応圧力 1.5 mmHg、窒素ガス流量 4 リットル／hr、内容量 10 リットル、循環量 300 リットル／hr とし、多孔板型第 2 重合器を、反応温度 250℃、反応圧力 0.3 mmHg、窒素ガス流量

2 リットル／h r、内容量 10 リットル、循環量 100 リットル／h r の条件とした。この運転条件で 1000 時間連続で重合反応を行った。その結果、200 時間後の、多孔板型第 1 重合器に供給される重合中間体の  $M_n$  は 780、多孔板型第 2 重合器に供給される重合中間体の  $M_n$  は 5400 であった。200 時間後、400 時間後、600 時間後、800 時間後及び 1000 時間後に、重合器から連続に抜き出して得られた芳香族ポリカーボネートはいずれも無色透明であり（ $b^*$  値 3.2）、 $M_n$  はそれぞれ 12100、11800、11900、12300、12100 で安定であった。重合終了後、多孔板への低重合物等の付着は全く見られなかった。（実施例 35）

実施例 34 と同一の装置を用いて、前重合工程を、攪拌槽型第 2 重合器に攪拌槽型第 1 重合器（A）、（B）の重合中間体を 10 リットル／h r で連続に供給した以外は実施例 34 と全く同様の条件で重合を行った。この運転条件で 1000 時間連続で重合反応を行った。その結果、2000 時間後の、多孔板型第 1 重合器に供給される重合中間体の  $M_n$  は 650、多孔板型第 2 重合器に供給される重合中間体の  $M_n$  は 3900 であった。200 時間後、400 時間後、600 時間後、800 時間後及び 1000 時間後に、重合器から連続に抜き出して得られた芳香族ポリカーボネートはいずれも無色透明であり（ $b^*$  値 3.1）、 $M_n$  はそれぞれ 6800、6900、7100、6700、7100 で安定であった。重合終了後、多孔板への低重合物等の付着は全く見られなかった。

（実施例 36）

実施例 34 と同一の装置を用いて、後重合工程の多孔板型第 2 重合器を、反応温度 290℃、反応圧力 0.2 mmHg、窒素ガス流量 2 リットル／h r、内容量 10 リットル、循環量 100 リットル

／h r の条件にした以外は実施例 3 4 と全く同様の条件で重合を行った。この運転条件で 1 0 0 0 時間連続で重合反応を行った。その結果、2 0 0 時間後の、多孔板型第 1 重合器に供給される重合中間体の  $M_n$  は 7 8 0、多孔板型第 2 重合器に供給される重合中間体の  $M_n$  は 5 4 0 0 であった。2 0 0 時間後、4 0 0 時間後、6 0 0 時間後、8 0 0 時間後及び 1 0 0 0 時間後に、重合器から連続に抜き出して得られた芳香族ポリカーボネートはいずれも無色透明であり ( $b^*$  値 3. 5)、 $M_n$  はそれぞれ 2 1 1 0 0、2 1 4 0 0、2 1 9 0 0、2 2 3 0 0、2 1 6 0 0 で安定であった。重合終了後、多孔板への低重合物等の付着は全く見られなかった。

(実施例 3 7)

実施例 3 4 と同一の装置を用いて、前重合工程で、攪拌槽型第 1 重合器 (A)、(B) に、ビスフェノール A とジフェニルカーボネート (対ビスフェノール A モル比 1. 0 4) にビスフェノール A 1 モルに対して  $1 \times 10^{-6}$  モルの水酸化ナトリウムと  $3 \times 10^{-6}$  モルの水酸化テトラメチルアンモニウムを添加したものを仕込み熔融混合した以外は実施例 3 4 と全く同様に重合を行った。この運転条件で 1 0 0 0 時間連続で重合反応を行った。その結果、2 0 0 時間後の、多孔板型第 1 重合器に供給される重合中間体の  $M_n$  は 7 9 0、多孔板型第 2 重合器に供給される重合中間体の  $M_n$  は 5 8. 0 0 であった。2 0 0 時間後、4 0 0 時間後、6 0 0 時間後、8 0 0 時間後及び 1 0 0 0 時間後に、重合器から連続に抜き出して得られた芳香族ポリカーボネートはいずれも無色透明であり ( $b^*$  値 3. 4)、 $M_n$  はそれぞれ 1 3 1 0 0、1 2 7 0 0、1 3 2 0 0、1 3 1 0 0、1 3 3 0 0 で安定であった。重合終了後、多孔板への低重合物等の付着は全く見られなかった。

(実施例 3 8)

実施例 3 4 と同一の装置を用いて、前重合工程で、撹拌槽型第 1 重合器 (A)、(B) に、ビスフェノール A の代わりに 1, 1-ビス- (4-ヒドロキシフェニル) -3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンを用いた以外は実施例 3 4 と全く同様に重合を行った。この運転条件で 1 0 0 0 時間連続で重合反応を行った結果、2 0 0 時間後の、多孔板型第 1 重合器に供給される重合中間体の  $M_n$  は 5 9 0、多孔板型第 2 重合器に供給される重合中間体の  $M_n$  は 4 3 0 0 であった。2 0 0 時間後、4 0 0 時間後、6 0 5 0 時間後、8 0 0 時間後及び 1 0 0 0 時間後に、重合器から連続に抜き出して得られた芳香族ポリカーボネートはいずれも無色透明であり ( $b^*$  値 3. 2)、 $M_n$  はそれぞれ 9 8 0 0、1 0 0 0 0、1 0 1 0 0、9 7 0 0、9 9 0 0 で安定であった。重合終了後、多孔板への低重合物等の付着は全く見られなかった。

(実施例 3 9)

図 6 に示すようなプロセスで、芳香族ポリカーボネートを製造した。但し、前重合工程及び後重合工程は、それぞれ図 3 の前重合工程及び後重合工程と全く同様である。中間重合工程の濡れ壁型重合器は、内容積は 8 0 リットルで、内径 1 3 0 mm の円筒の濡れ壁を有しており高さは 5 m で循環ラインを有している。

前重合工程は実施例 3 4 の前重合工程と全く同様の条件で反応を行った。中間重合工程の濡れ壁型重合器は、反応温度 2 4 0 °C、反応圧力 3. 0 mmHg、窒素ガス流量 5 リットル/h r、内容量 1 0 リットル、循環量 6 0 0 リットル/h r の条件とした。また、後重合工程は実施例 2 6 の後重合工程と全く同様の条件で反応を行った。この運転条件で 1 0 0 0 時間連続で重合反応を行った結果をまとめて表 4 に示す。重合終了後、多孔板への低重合物等の付着は全く見られなかった。



## (実施例 4 0 ~ 4 2)

実施例 3 9 と同一の装置を用いて、重合条件を種々変化させる他は実施例 3 9 と同様の方法で重合を行った。1 0 0 0 時間連続で重合反応を行った結果をまとめて、表 4 に示す。いずれも、重合終了後、多孔板への低重合物等の付着は全く見られなかった。

## (実施例 4 3)

図 7 に示すようなプロセスで、芳香族ポリカーボネートを製造した。但し、前重合工程は、図 3 の前重合工程と全く同様であり、中間重合工程の濡れ壁型重合器は、図 6 の中間重合工程と全く同様である。更に後重合工程は、図 5 の後重合工程と全く同様である。

前重合工程及び中間重合工程は実施例 3 9 と全く同様の条件で反応を行った。後重合工程は多孔板型第 1 重合器を、反応温度 2 6 0 °C、反応圧力 2 . 0 m m H g、窒素ガス流量 2 リットル／h r、内容量 1 0 リットル、循環量 1 5 0 リットル／h r とし、多孔板型第 2 重合器を、反応温度 2 8 0 °C、反応圧力 0 . 6 m m H g、窒素ガス流量 2 リットル／h r、内容量 1 0 リットル、循環量 1 0 0 リットル／h r にした以外は実施例 3 6 と全く同様の条件とした。この運転条件で 1 0 0 0 時間連続で重合反応を行った結果、2 0 0 時間後の、濡れ壁型重合器に供給される重合中間体の  $M_n$  は 7 8 0、多孔板型第 1 重合器に供給される重合中間体の  $M_n$  は 4 1 0 0、多孔板型第 2 重合器に供給される重合中間体の  $M_n$  は 1 0 1 0 0 であった。2 0 0 時間後、4 0 0 時間後、6 0 0 時間後、8 0 0 時間後及び 1 0 0 0 時間後に、重合器から連続に抜き出して得られた芳香族ポリカーボネートはいずれも無色透明であり ( $b^*$  値 3 . 4)、 $M_n$  はそれぞれ 1 8 3 0 0、1 7 9 0 0、1 8 4 0 0、1 8 2 0 0、1 8 0 0 0 で安定であった。重合終了後、多孔板への低重合物等の付着は全く見られなかった。

## (実施例 4 4)

実施例 4 3 と同一の装置を用いて、前重合工程で、攪拌槽型第 1 重合器 (A)、(B) の重合中間体を攪拌槽型第 2 重合器に 1 0 リットル/h r で連続に供給した以外は実施例 4 3 と全く同様に重合を行った。この運転条件で 1 0 0 0 時間連続で重合反応を行った結果、2 0 0 時間後の、濡れ壁型重合器に供給される重合中間体の  $M_n$  は 6 5 0、多孔板型第 1 重合器に供給される重合中間体の  $M_n$  は 3 4 0 0、多孔板型第 2 重合器に供給される重合中間体の  $M_n$  は 7 9 0 0 であった。2 0 0 時間後、4 0 0 時間後、6 0 0 時間後、8 0 0 時間後及び 1 0 0 0 時間後に、重合器から連続に抜き出して得られた芳香族ポリカーボネートはいずれも無色透明であり ( $b^*$  値 3. 2)、 $M_n$  はそれぞれ 1 1 8 0 0、1 2 1 0 0、1 1 9 0 0、1 2 3 0 0、1 2 2 0 0 で安定であった。重合終了後、多孔板への低重合物等の付着は全く見られなかった。

## (実施例 4 5 ~ 4 8)

芳香族ジヒドロキシ化合物として、ビスフェノール A のかわりに、ビスフェノール A とビスフェノール A 以外の種々の芳香族ジヒドロキシ化合物との混合物を用いる他は実施例 4 4 と全く同様にして重合を行った。ただし、ビスフェノール A とビスフェノール A 以外の芳香族ジヒドロキシ化合物の比率はモル比で 1 : 1 とし、その合計量は実施例 4 4 のビスフェノール A と当モルとした。結果をまとめて表 5 に示す。

## (実施例 4 9)

実施例 4 3 と同一の装置を用いて、後重合工程の多孔板型第 2 重合器を、反応温度 2 9 0 °C、反応圧力 0. 2 mm H g、窒素ガス流量 2. 5 リットル/h r、内容量 1 0 リットル、循環量 7 5 リットル/h r とした以外は実施例 4 3 と全く同様に重合を行った。この

運転条件で1000時間連続で重合反応を行った結果、200時間後の、濡れ壁型重合器に供給される重合中間体のMnは780、多孔板型第1重合器に供給される重合中間体のMnは4100、多孔板型第2重合器に供給される重合中間体のMnは10100であった。200時間後、400時間後、600時間後、800時間後及び1000時間後に、重合器から連続に抜き出して得られた芳香族ポリカーボネートはいずれも無色透明であり（b\*値 3.5）、Mnはそれぞれ23800、24100、23900、24800、24200で安定であった。重合終了後、多孔板への低重合物等の付着は全く見られなかった。

（実施例50）

実施例43と同一の装置を用いて、前重合工程、中間重合工程及び後重合工程の多孔板型第1重合器は実施例43と同様の条件で反応を行い、後重合工程の多孔板型第2重合器に重合中間体を連続に10リットル供給した。多孔板型第2重合器に供給された重合中間体のMnは10100であった。その後、後重合工程の多孔板型重合器で、反応温度280℃、反応圧力0.4mmHg、窒素ガス流量2リットル/hr、循環量100リットル/hrの条件で、7時間バッチ反応を行った。その結果、Mn24900の無色透明な芳香族ポリカーボネート（b\*値 3.5）が得られた。

（実施例51）

図8に示す様なプロセスで、芳香族ポリカーボネートを製造した。図8は、図7の前重合工程から攪拌槽型第2重合器を除いた以外は図7と全く同様である。

攪拌槽型第2重合器以外の条件は、濡れ壁型重合器の反応温度を230℃、反応圧力を100mmHgとし、多孔板型第1重合器の反応圧力を5mmHgとする他は実施例43と全く同様とした。こ

の運転条件で1000時間連続で重合反応を行った結果、200時間後、400時間後、600時間後、800時間後及び1000時間後に、重合器から連続に抜き出して得られた芳香族ポリカーボネートはいずれも無色透明であり（ $b^*$  値 3.3）、 $M_n$ はそれぞれ14800、14600、14900、14800、14700で安定であった。重合終了後、多孔板への低重合物等の付着は全く見られなかった。

#### 産業上の利用分野

本発明の方法によれば、高真空下のシール性に優れ、メンテナンスも容易な装置で、長期間安定に、着色のない高品質の芳香族ポリカーボネートを高い重合速度で製造することができる。

表1

			実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15
仕込み重合中間体分子量 (供給重合中間体分子量)			2200	6000	6000	6000	6000
仕込み重合中間体量 (ℓ)			30	30	30	30	30
供給重合中間体流量 (ℓ/hr)			6	4	1.5	1.2	5
反応温度 [°C]			250	250	250	285	250
反応圧力 [mmHg]			1.0	0.4	0.4	0.4	0.3
窒素ガス流量 [ℓ/hr]			2	2	2	2	2
循環量 [ℓ/hr]			100	20	20	20	100
芳香族ポリカーボネート	200 hr	Mn	6000	10810	13000	21800	12100
		b* 値	3.3	3.3	3.3	3.3	3.2
	400 hr	Mn	6100	10790	13200	21800	11900
		b* 値	3.3	3.3	3.3	3.4	3.2
	600 hr	Mn	6000	10800	13100	21900	12000
		b* 値	3.3	3.3	3.3	3.4	3.2
	800 hr	Mn	5900	10790	13200	21700	11900
		b* 値	3.3	3.3	3.3	3.4	3.2
	1000 hr	Mn	6000	10780	13200	21800	12100
		b* 値	3.3	3.3	3.3	3.4	3.2

表 2

実施例	自由落下 する高さ m	芳香族ポリカーボネート (1000hr後)	
		b * 値	M n
16	0.2	3.3	7200
17	0.5	3.3	10800
18	1	3.3	12600
19	2	3.3	12900
20	8	3.3	13400

表3

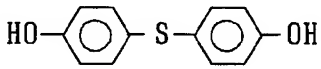
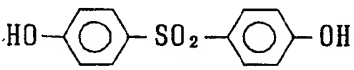
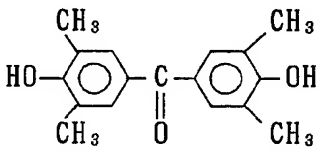
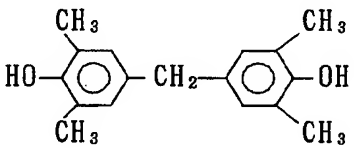
			実施例26	実施例27	実施例28	実施例29
前 重 合 工 程	攪拌槽 型第一 重合器	ジフェニルカーボネート/ ビスフェノールA(モル比)	1.10	1.20	1.05	1.05
		攪拌槽型第2重合器への供 給量 (ℓ/hr)	5	5	2	2
	攪拌槽 型第二 重合器	内容量 (ℓ)	20	20	20	20
		反応温度 (°C)	230	230	235	235
		反応圧力 (mmHg)	100	100	50	50
		窒素ガス流量 (ℓ/hr)	2	2	1	1
後 重 合 工 程	多孔板 型第一 重合器	供給される重合中間体Mn (100hr後)	700	670	900	900
		反応温度 (°C)	250	250	250	250
		反応圧力 (mmHg)	2.0	2.5	2.5	2.5
		窒素ガス流量 (ℓ/hr)	1	2	1	0
		内容量 (ℓ)	10	10	10	10
		循環量 (ℓ/hr)	200	400	300	300
	多孔板 型第二 重合器	供給される重合中間体Mn (100hr後)	5500	5200	6900	6100
		反応温度 (°C)	280	260	285	285
		反応圧力 (mmHg)	0.3	0.5	0.3	0.3
		窒素ガス流量 (ℓ/hr)	2.0	2.5	2.0	0
		内容量 (ℓ)	2	2	2	2
芳香族ポリ カーボネー ト	100hr	Mn	10300	7200	16100	14500
		b* 値	3.3	3.0	3.4	3.4
	200hr	Mn	10200	7350	15900	14700
		b* 値	3.3	3.0	3.4	3.4
	300hr	Mn	10400	6950	16500	14600
		b* 値	3.3	3.0	3.4	3.4
	400hr	Mn	10100	7100	16200	14700
		b* 値	3.3	3.0	3.4	3.4
	500hr	Mn	10200	7300	16300	14600
		b* 値	3.3	3.0	3.4	3.4

表4

			実施例39	実施例40	実施例41	実施例42
前 重 合 工 程	攪拌槽 型第一 重合器	ジフェニルカーボネート／ ビスフェノールA(モル比)	1.04	1.04	1.04	1.04
		攪拌槽型第2重合器への供 給量（ℓ/hr）	5	10	5	5
	攪拌槽 型第二 重合器	内容量（ℓ）	20	20	20	20
		反応温度（℃）	230	230	230	230
		反応圧力（mmHg）	100	100	100	100
		窒素ガス流量（ℓ/hr）	2	2	2	2
中 間 重 合 工 程	濡れ壁 型重合 器	供給される重合中間体Mn （100hr後）	780	650	780	780
		反応温度	240	240	240	250
		反応圧力	3.0	3.0	3.0	2.5
		窒素ガス流量	5	5	5	2
		内容量	10	10	10	10
		循環量	600	600	600	800
後 重 合 工 程	多孔板 型第一 重合器	供給される重合中間体Mn （100hr後）	4100	3400	4100	4800
		反応温度	250	250	270	250
		反応圧力	2.0	2.0	2.0	2.0
		窒素ガス流量	1	1	2	1
		内容量	10	10	10	10
		循環量	200	400	150	200
	多孔板 型第二 重合器	供給される重合中間体Mn （100hr後）	8800	7300	10400	9800
		反応温度	280	280	290	280
		反応圧力	0.3	0.3	0.3	0.3
		窒素ガス流量	2.0	2.0	2.5	2.0
芳香族ポリ カーボネー ト	200hr	Mn	13100	9600	17200	15500
		b* 値	3.3	3.2	3.5	3.4
	400hr	Mn	12900	9800	17600	15000
		b* 値	3.3	3.2	3.5	3.4
	600hr	Mn	13200	9500	17400	14900
		b* 値	3.3	3.2	3.5	3.4
	800hr	Mn	13400	9700	17300	15300
		b* 値	3.3	3.2	3.5	3.4
	1000hr	Mn	13000	9600	17700	15400
		b* 値	3.3	3.2	3.5	3.4



表 5

実施例	ビスフェノール A 以外の芳香族ジヒドロキシ化合物	芳香族ポリカーボネート (1000hr後)	
		b * 値	M n
4 5		3 . 3	1 0 5 0 0
4 6		3 . 3	1 1 5 0 0
4 7		3 . 4	1 1 0 0 0
4 8		3 . 4	1 2 0 0 0

## 請求の範囲

1. 芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとの熔融混合物または芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとを反応して得られる重合中間体を、熔融状態で多孔板から自由落下させながら重合させる芳香族ポリカーボネートの製造方法。

2. 芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとの熔融混合物または芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとを反応して得られる重合中間体を、熔融状態で多孔板から自由落下させながら重合させ、落下した重合体の一部または全部を循環させて該多孔板から再び自由落下させながら重合させる芳香族ポリカーボネートの製造方法。

3. 芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとの熔融混合物または芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとを反応して得られる重合中間体を連続的に供給し、熔融状態で多孔板から自由落下させながら重合させ、落下した重合体の一部を循環させて該多孔板から再び自由落下させながら重合させ、芳香族ポリカーボネートを連続的に抜き出す芳香族ポリカーボネートの製造方法。

4. 芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとのモノマー混合物または芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとを反応して得られる重合中間体を、攪拌槽型重合器を用いて熔融状態で重合させる前重合工程と、前重合工程で得られた重合中間体を熔融状態で多孔板から自由落下させながら重合させる後重合

工程を含む芳香族ポリカーボネートの製造方法。

5. 後重合工程が、前重合工程で得られた重合中間体を溶融状態で多孔板から自由落下させながら重合させ、落下した重合体の一部または全部を循環させて上記多孔板から再び自由落下させながら重合させる方法である請求の範囲第4項の芳香族ポリカーボネートの製造方法。

6. 後重合工程が、前重合工程で得られた重合中間体を連続的に供給し、溶融状態で多孔板から自由落下させながら重合させ、落下した重合体の一部を循環させて該多孔板から再び自由落下させながら重合させ、芳香族ポリカーボネートを連続的に抜き出す方法である請求の範囲第4項の芳香族ポリカーボネートの製造方法。

7. 芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとのモノマー混合物または芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとを反応して得られる重合中間体を、攪拌槽型重合器を用いて溶融状態で重合させる前重合工程と、前重合工程で得られた重合中間体を溶融状態で濡れ壁式に落下させながら重合させる中間重合工程と、中間重合工程で得られた重合中間体を多孔板から自由落下させながら重合させる後重合工程を含む芳香族ポリカーボネートの製造方法。

8. 後重合工程が、中間重合工程で得られた重合中間体を溶融状態で多孔板から自由落下させながら重合させ、落下した重合体の一部または全部を循環させて該多孔板から再び自由落下させながら重合させる方法である請求の範囲第7項の芳香族ポリカーボネートの製

造方法。

9. 後重合工程が、中間重合工程で得られた重合中間体を連続的に供給し、熔融状態で多孔板から自由落下させながら重合させ、落下した重合体の一部を循環させて該多孔板から再び自由落下させながら重合させ、芳香族ポリカーボネートを連続的に抜き出す方法である請求の範囲第7項の芳香族ポリカーボネートの製造方法。

10. 多孔板から自由落下させる高さが、0.3 m以上である請求の範囲第1項、第2項、第3項、第4項、第5項、第6項、第7項、第8項又は第9項の芳香族ポリカーボネートの製造方法。

Fig. 1

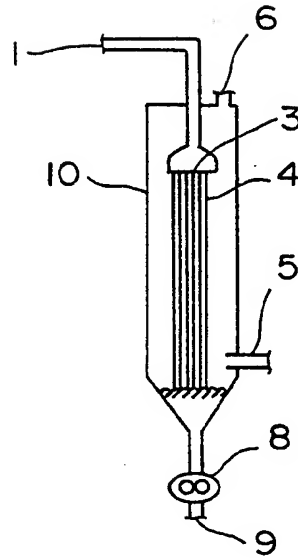


Fig. 2

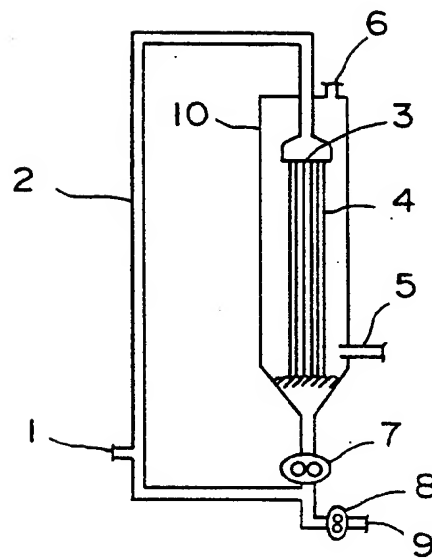


Fig.3

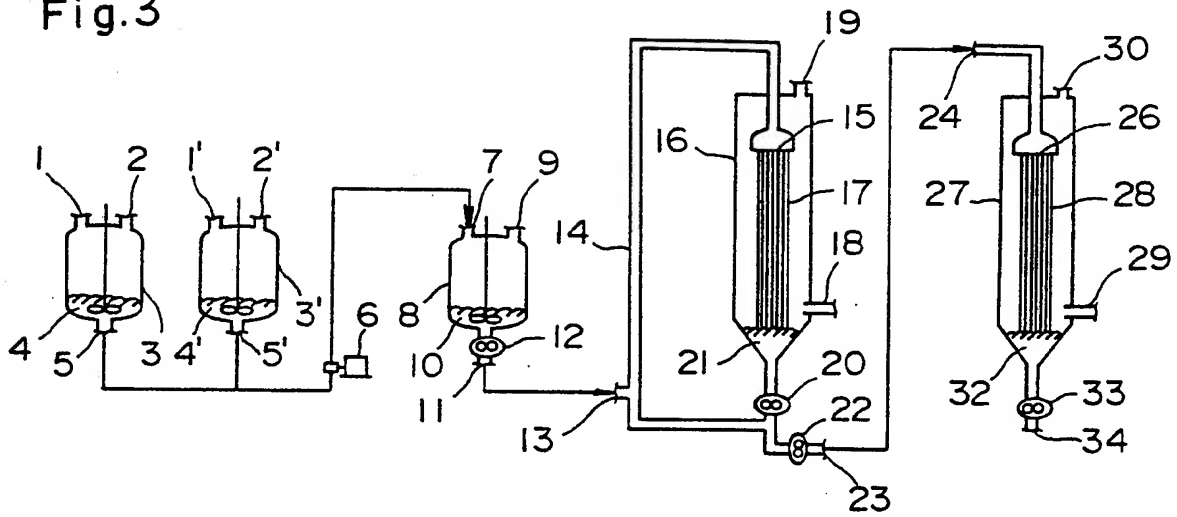


Fig.4

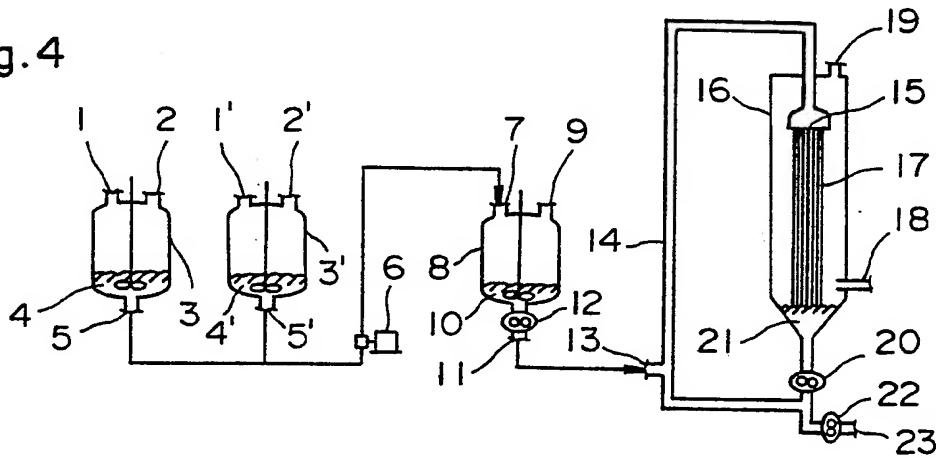


Fig.5

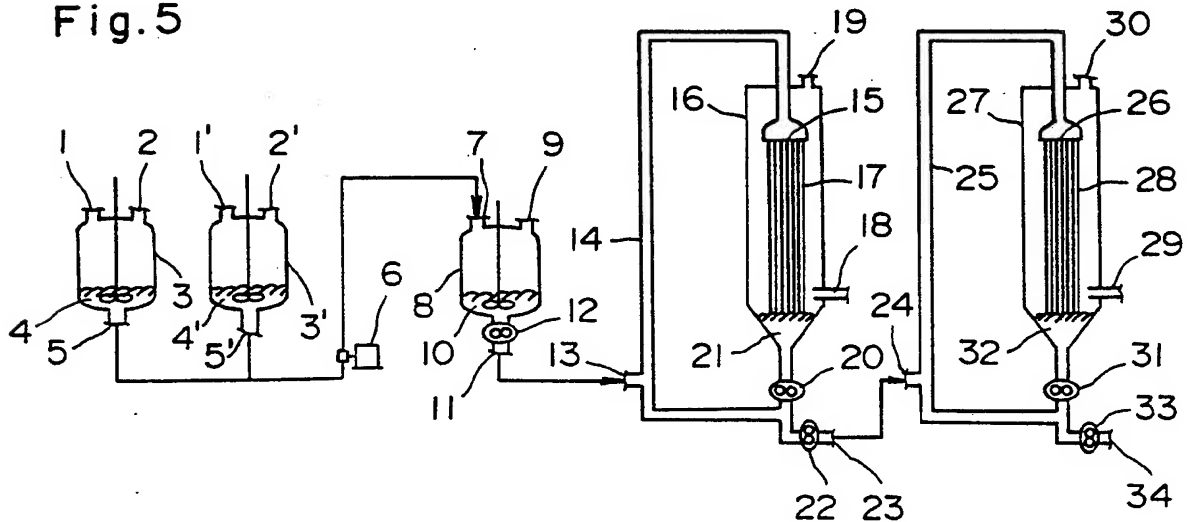


Fig. 6

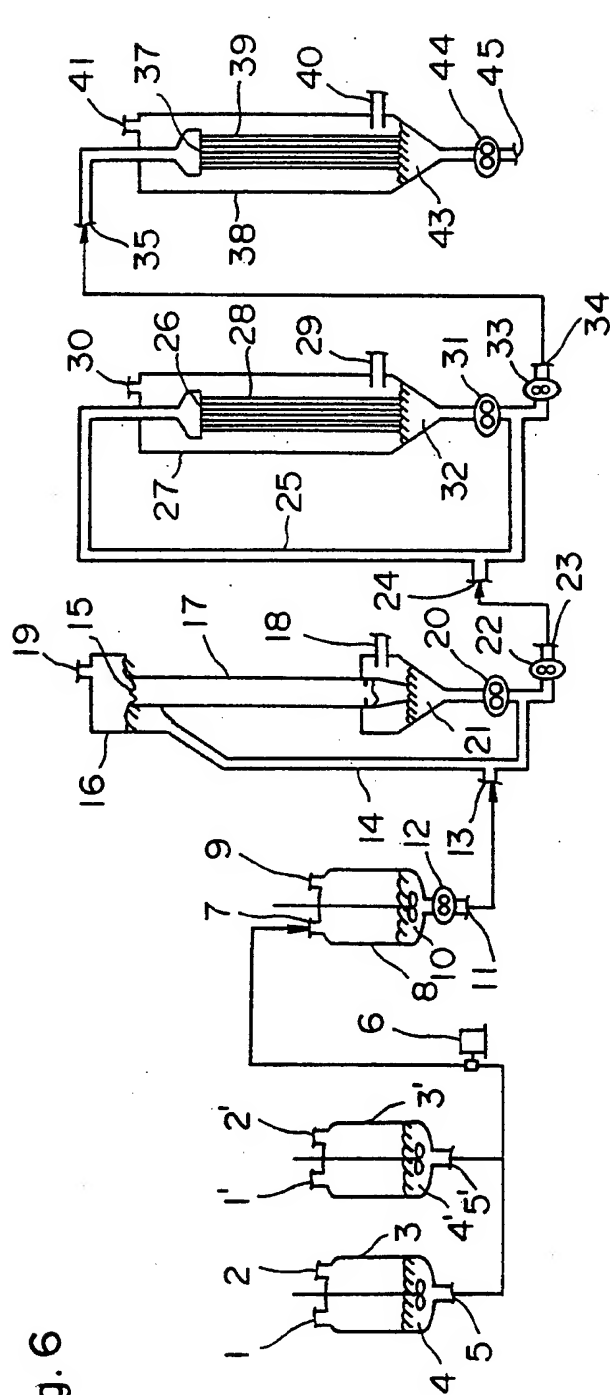


Fig. 7

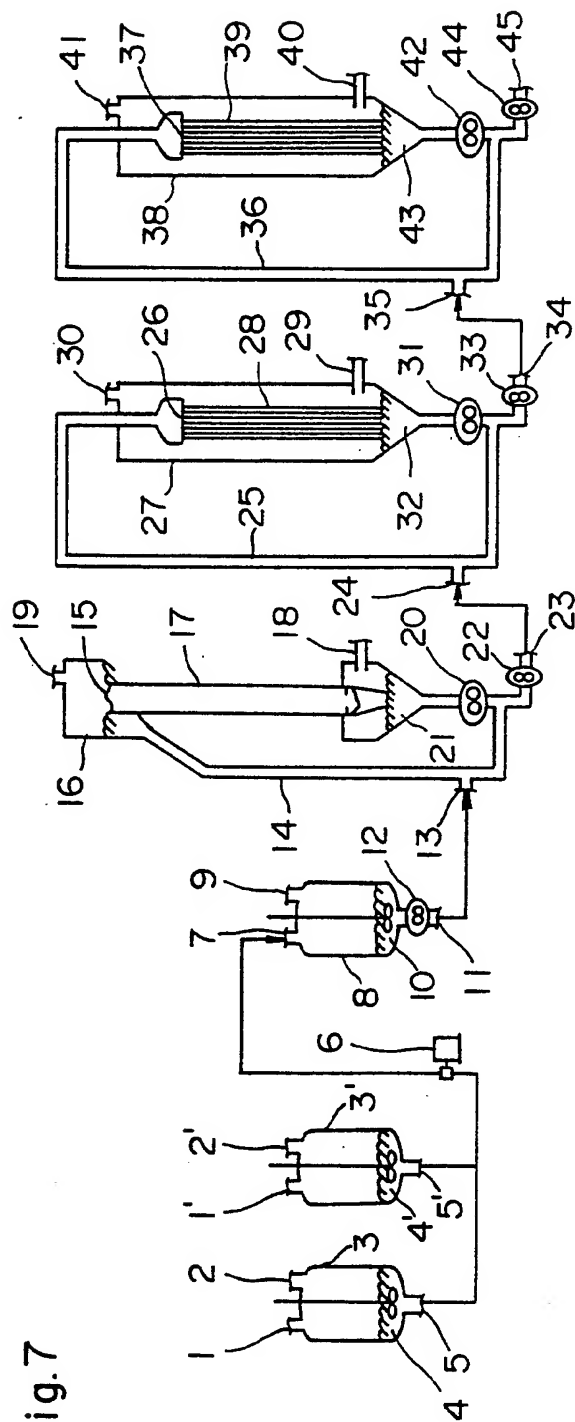
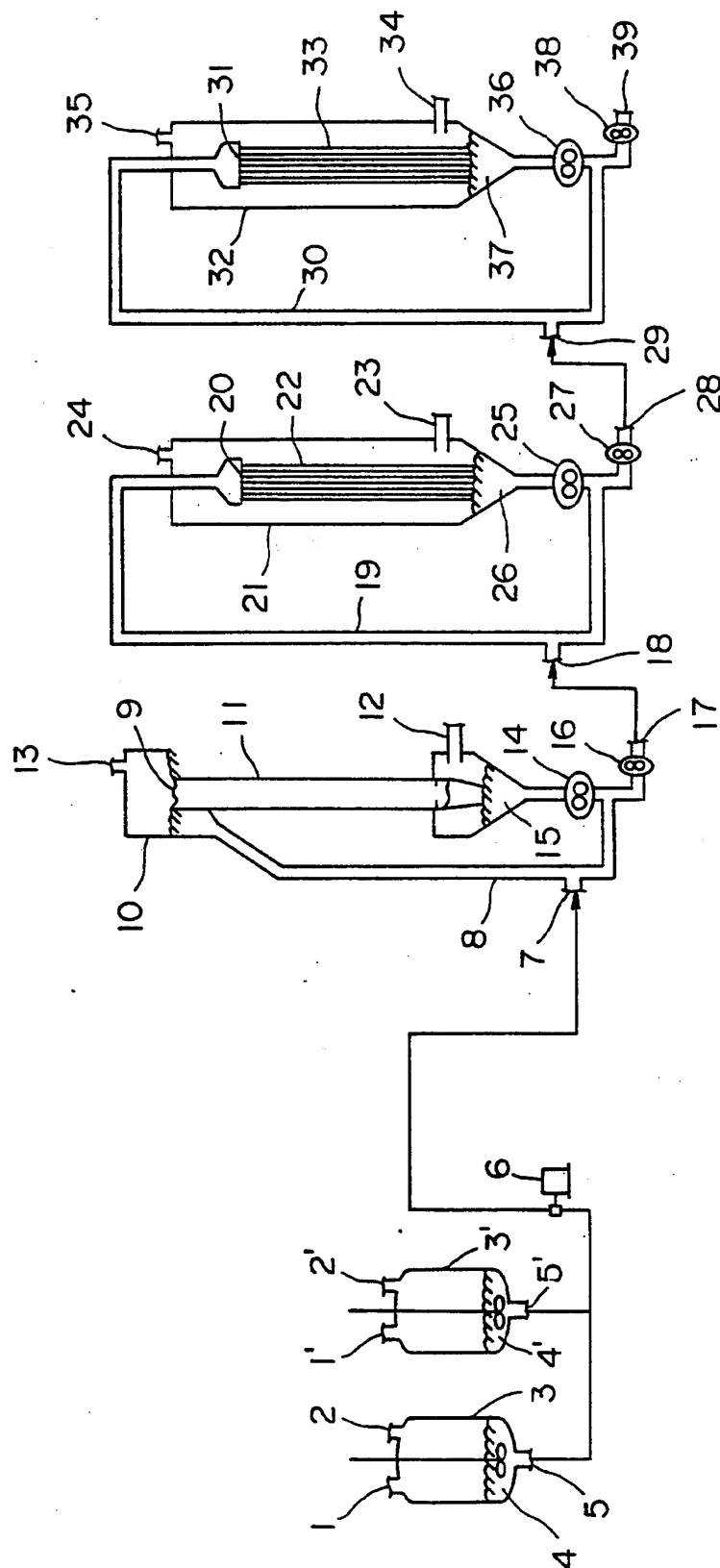


Fig. 8





## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP94/01202

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl<sup>6</sup> C08G64/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl<sup>5</sup> C08G64/00-64/42

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, A, 2-153924 (GE Plastics Japan, Ltd.), June 13, 1990 (13. 06. 90), Claim, (Family: none)	1-10
A	JP, A, 3-190926 (Bayer AG.), August 20, 1991 (20. 08. 91), Claim, (Family: none)	1-10
A	JP, A, 63-23926 (Daicel Chemical Industries, Ltd.), February 1, 1988 (01. 02. 88), Claim, (Family: none)	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

September 29, 1994 (29. 09. 94)

Date of mailing of the international search report

October 18, 1994 (18. 10. 94)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>8</sup> C08G64/30

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>8</sup> C08G64/00-64/42

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, A, 2-153924 (日本ジーイープラス株式会社), 13. 6月. 1990 (13. 06. 90), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10
A	JP, A, 3-190926 (バイエル・アクチエンゲゼルシャフト), 20. 8月. 1991 (20. 08. 91), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日  
若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献  
(理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日  
の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と  
矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のため  
に引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規  
性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文  
献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性  
がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29. 09. 94

国際調査報告の発送日

18.10.94

名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

保倉行雄

電話番号 03-3581-1101 内線

4 J 9 3 6 2

3459

C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, A, 63-23926 (ダイセル化学工業株式会社), 1. 2月. 1988 (01. 02. 88), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10